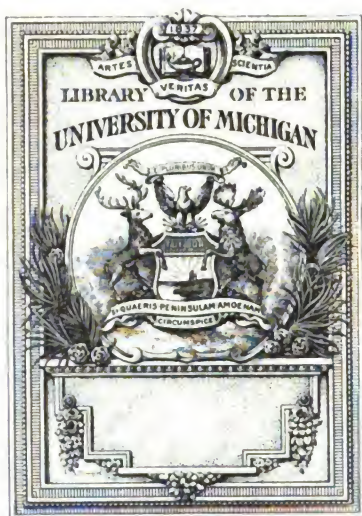


*Archiv der Pharmazie und Berichte der  
Deutschen pharmazeutischen Gesellschaft*

Deutsche Pharmazeutische Gesellschaft, Arbeitsgemeinschaft der  
Berufsvertretungen Deutscher Apotheker, Apotheker-Verein in Norddeutschland, ...





K2  
1  
.A89  
v.220



**ARCHIV**  
DER  
**PHARMACIE.**

**Zeitschrift**

des

**Deutschen Apotheker-Vereins.**

---

Herausgegeben vom Vorstande unter Redaction

von

**E. Reichardt.**

**IX. Jahrgang.**

Im Selbstverlage des Vereins.

In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.

1882.

ARCHIV  
DER  
PHARMACIE.

---

CCXX. Band.  
Dritte Reihe, XX. Band.

---

Herausgegeben  
vom  
Vorstande des deutschen Apothekervereins unter Redaction  
von  
**E. Reichardt.**

---

61. Jahrgang.

---

Im Selbstverlage des Vereins.  
In Commission der Buchhandlung des Waisenhauses in Halle a/S.  
1882.



# ARCHIV DER PHARMACIE.

17. Band, 1. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

### Die Gesundheitspflege im Haus und öffentlichen Leben.

Von E. Reichardt in Jena.

Die schneebedeckten Gipfel der Alpen treten in überraschender Grösse immer näher an den Wanderer heran, der soeben von dem dampfenden und keuchenden Schiffe auf dem Bodensee von dem deutschen Vaterlande zu der uns stets anheimelnden Schweiz getragen wird. Die Kette der Kuhfirsten bildet den Kranz, und über derselben gelingt es schon dem ortskundigen Auge, die Bergriesen von Jungfrau, Mönch und Eiger zu unterscheiden, im Hintergrunde tritt der scharfkantige Titlis hervor, jetzt streiten die Reisenden in oft sehr widersprechenden Ansichten über die Lage und Namen der einzelnen Berge wie Gebirgsketten hin und her, während Auge und Gedanken längst schon auf den Höhen selbst weilen, nicht gedenkend der Arbeit, die noch zu leisten ist, um dieselben zu ersteigen.

Wer nur einmal diese gehobene, fröhliche Stimmung der Reisenden durchlebte, wie sie bei dem Herantreten an ein hohes Gebirge sich zeigt, wird es wohl erfahren haben, wie belebend im Gemüth und ganzen Körper die in Aussicht genommene Wanderung in die Berge wirkt. Nicht Stock und Stein, nicht Fels und tosendes Wasser bilden für den geübten Fussgänger ein bleibendes Hinderniss; mit gewaltigster Anstrengung aller Kräfte wird das Hemmniss überwunden und die Höhe glücklich erklommen. Der weniger geübte, weniger kräftige oder gar noch leidende Mensch lässt sich tragen oder überwindet nur langsam die Höhe des Berges, nicht weniger frei aufathmend, sobald die reine, wohlduftende

Gebirgsluft ihm zu Theil wird und der geringere Luftdruck die leichtere Bewegungsweise gestattet.

Wie verschiedene Ursachen ziehen den Menschen hin zu dem Gebirge!

Dem Leidenden befahl der behandelnde Arzt dringend, den Aufenthalt auf Höhen zur Erleichterung und zu hoffender Heilung für das schwererkrankte Herz aufzusuchen, den Brustleidenden soll die auf Höhen erleichterte Athmung und die gleichbleibende Durchfeuchtung der Luft, die Reinheit derselben, wie die Gleichmässigkeit der Wärmegrade gesunden, der hartnäckigste Husten soll durch Ortsveränderung weichen. Hier zieht ein munterer Geselle lachend und springend dem tosenden Wasser entlang, um die Ferien auszutoben, dort lenkt ein Wanderer seinen Weg dem Gebirge zu, um die Naturschönheiten selbst zu schauen, hier sucht der geistig Ueberarbeitete belebende Ruhe zu finden, dort weilt ein tief erkranktes Gemüth und sucht den innern Schmerz durch das Geräusch des schäumenden Wassers zu betäuben, durch den Anblick des Waldes, durch das Lispeln des Blattes zu besänftigen. Alle erwarten Heil und Erquickung, und glücklich ist der, dem die Natur die Gabe verliehen, sich des Schönen erfreuen zu können. Ihm allein offenbart das todte Gestein, wie die gesammte belebte Welt die innere Sprache, deren Erkenntniss dahin führt zu suchen: „den ruhenden Pol in der Erscheinungen Flucht.“

Der Zusammenhang zwischen seelischer und körperlicher Thätigkeit ist ein so inniger, von einander so abhängiger, dass das Wohlbefinden der einen auch dasjenige der andern voraussetzt. Es ist wohl zu beobachten, dass ein erkrankter Körper oft zu übernatürlich hervortretender geistiger Entwicklung führt, deren staunenswerthe Leistung dennoch als krankhaft zu bezeichnen ist, und ebenso erwiesen, dass geistige Ueberanstrengung körperliche Leiden mannigfachster Art hervorruft, wie die zu bedeutende Pflege des Körpers in den meisten Fällen ein Herabsinken der geistigen Fähigkeiten bewirkt. Nicht oft genug ist es daher den die Erziehung des Kindes, die Jugend Leitenden an das Herz zu legen, bei der Ausbildung des Geistes niemals die Entwicklung des Körpers zu hemmen; der Lehrer muss gleichzeitig ein Pfleger für das Wachsthum der Erkenntniss des Schülers sein, wie des leiblichen Wohlbefindens desselben. Gebrechen des Körpers sind von ihm mit strengster Aufmerksamkeit zu beobachten und den die

häusliche Pflege leitenden Eltern wie dem Arzte mitzutheilen. Der grösste Fortschritt dieses Jahrhunderts in dem Gebiete der Erziehung der Kinder ist mit der Einführung und verständigen Leitung des Turnens geschehen, dessen richtige Handhabung zu der Entwicklung aller wichtigen Organe des Kindes führt, so dass die Kenntniss der Grundlagen wesentlich in dem Gebiete der Heilkunde liegt und von ärztlicher Seite längst gebührende Würdigung gefunden hat.

Die vielgestaltete Beschäftigung in den einzelnen Berufskreisen des Menschen steht häufig mit der gesunden Körperentwicklung im Widerspruch, und so ist und bleibt es Aufgabe, während aller dieser Entwicklungsstufen den nachtheiligen Einflüssen entgegen zu treten; nicht wenig und meist sicher eintretende Hülfe leistet bei diesen Bestrebungen die Wanderung in die freie Natur, der Besuch der Berge und Gebirge, d. h. eine naturgemässe Bewegung und entsprechende einfache Ernährung, wie sie die so oft ändernd eingreifende tägliche Beschäftigung des Menschen selten gestattet.

Von Kindheit an befindet sich der Mensch in einem Kampfe mit seiner angeborenen naturgemässen Entwicklung. Künstlich bereitete Nahrung soll dem kaum geborenen Kinde die Muttermilch ersetzen, der engen, karg beleuchteten und noch schlechter durchlüfteten Wohnung soll sich der zarte Säugling anpassen, und gelingt es dennoch, diese tausendfachen Gefahren zu überwinden, dann beginnt in früher Jugend die Schule, um die künftigen Staatsbürger mit dem nothwendigen Grade der Bildung zu versehen. An Stelle der frischen Luft im Freien tritt die engbegrenzte Schulstube, Arbeit über Arbeit beschränkt von Jahr zu Jahr die sogen. freie, verfügbare Zeit des Menschen. Angestrengte geistige Beschäftigung nimmt den, den weiteren Studien sich widmenden jungen Mann in Anspruch, bis endlich nach wohlbestandenem Examen die Gerichtsstube ihn umfängt, wo Staub und Moder den aufgespeicherten Acten entsteigt, um die an und für sich schon wenig reine Luft zu verpesten. Der Handwerker kämpft mit den Uebelständen seines Gewerbes; jeder Stand trägt seine Leiden und ununterbrochen bedarf es der grössten Aufmerksamkeit, die Gesundheit zu erhalten und zu pflegen, vor den so vielgestaltig heran tretenden Gefahren zu schützen. Nicht immer gelingt es, und die Wissenschaft hat längst mehrfache Krankheitsformen erkannt und

erwiesen, welche einzig und allein von der gewählten Beschäftigung des Menschen abhängen; zieht man dann endlich noch die so häufig nothwendige Massenarbeit in Betracht, gedrängt im weiten Saale, wie in der engen Familienwohnung, so gelangt man sofort zu denjenigen Verhältnissen, denen am häufigsten die ansteckenden, tödtlichsten Krankheitsformen entwachsen.

Eine reiche Thätigkeit entfaltet sich für den hülfleistenden Arzt! Mit Heilmitteln der verschiedensten Art sucht derselbe die Krankheit zu bekämpfen und zu beseitigen, aber dennoch verbreitet sich die rasch verlaufende Epidemie in ungeahnter Weise zum Erschrecken der Betroffenen und giebt ernstliche Mahnung an die Wissenschaft, unermüdlich zu forschen, welche Mittel endlich brauchbare Hülfe gewähren!

Betrachtet man die Gebiete und Zweige der Naturwissenschaft, aus welchen der Arzt sein Wissen und Können zu schöpfen pflegt, so ist es nicht zu verkennen, dass die Heilkunde in kurzer Zeit mächtige Umänderungen erlitten hat, welche Lichtblicke in manches Dunkel gestatten und dennoch immer wieder erkennen lassen, dass erst der Anfang zur näheren Kenntniss der Lage gemacht ist. Der Heilkünstler von früher hatte seinen sichersten Rückhalt in dem reichen Vorrathe der Heilmittel der Apotheke; je zusammengesetzter dasselbe bereitet wurde, um so vielseitigere Wirkung musste es äussern. Mit Bewunderung und nicht zu unterdrückendem Lächeln sieht man heutigen Tages auf die alten Mischungen des Theriacs, zu dessen Bereitung oft die höchsten Staatsbehörden zugezogen wurden, um die Aechtheit der Mittel zu controliren und die Wirkung womöglich durch ihr Erscheinen verstärken zu helfen. Je geheimnissvoller der Ursprung eines Heilmittels war, desto mehr wurde demselben Gewicht beigelegt, mit Gold wurden Bezoare aufgewogen, welche die heutige Wissenschaft als krankhafte Ausscheidungen von kohlensaurem Kalk nachgewiesen hat. 3000 Rubel gab die Kaiserin Katharina von Russland dem Entdecker der nervenstärkenden Goldtinktur, welche sich später als eine einfache Lösung eines Eisensalzes entpuppte! Wie lange Jahrhunderte hindurch waren Medicin und Alchemie beschäftigt, die Elixire zur Verlängerung des Lebens aufzufinden, den Stein der Weisen, dessen Wirkung nicht nur Stein in Gold umwandeln, sondern auch das Leben auf beliebige Zeit verlängern sollte. Alle diese lebhaftesten Träume eines gelobten Landes zerstoben durch die Aufklä-



zung, welche seit Ende des vorigen Jahrhunderts die Naturwissenschaften zu geben im Stande waren und nicht wenig trug der Zweig dazu bei, dessen Vertretung mir zur Aufgabe geworden ist, die Chemie. Als die Chemie den Bezoar, die orientalische Perle als wesentlich kohlensauren Kalk erwies, war es mit der Verwendung der theuren Perlmutter oder Bezoarsteine vorbei, sie wanderten in die Antiquitätenkammer, und wer die Heilmittel von heute und vor 100 Jahren in einer Apotheke mustern oder selbst die Lehrbücher über dieselben studiren wollte, würde wohl bald erkennen, dass die Pharmacie von heute nicht mehr diejenige von früher ist, genau wie das Studium der eng verwandten Medicin von sonst und jetzt. Die Einführung des Mikroskopes in das Gebiet der pharmaceutischen Waarenkunde, welche durch Schleiden geschah, brachte auch hier Klarheit und Einfachheit der Untersuchungsmethode zu Stande, für das Gebiet der Waarenkunde von grösster Wichtigkeit. Wenn irgendwo, so ist es das Studium der Heilkunde, wo man *viribus unitis*, mit vereinten Kräften, Aufklärung sucht und — findet. Chemie, Physik und Botanik dienen gemeinsam der Heilkunde, um Aufklärungen zu gewähren, welche noch vor einigen Jahrzehnten nicht geahnt werden konnten.

Die Chirurgie, früher den Barbieren und Heilgehülften überlassen, erhob sich zur Wissenschaft, die Anatomie lehrte die Kenntniss der später zu behandelnden Organe und so erhob sich die Medicin gar bald von der einfachen Verordnung von Heilmitteln — grossentheils Quacksalberei — zu der vielumfassenden Wissenschaft, wie sie heute — und zwar erst in den Anfängen — vor uns steht. Der behandelnde Arzt beginnt jetzt keineswegs mit der Verordnung der Arzneimittel, umfassende Untersuchungen gehen dem voraus, um vor Allem den erkrankten Theil zu erkennen und, wenn möglich, diesen besonders zu fassen und zu heilen.

Dem Laien und selbst vielen Aerzten ist die Medicin dennoch immer diejenige Wissenschaft, welche Medicin verordnet, während im Stillen ein neuer und gewiss nicht unwichtiger Zweig erwuchs, derjenige der Gesundheitspflege.

Die Aufgabe des Arztes ist auch heute noch, Kranke zu heilen oder die Krankheit mindestens zu lindern, der Apotheker bereitet ihm die verordneten Heilmittel, welche gegen früher zwar wesentlich vereinfacht wurden, aber eine um so grössere Sorgfalt in der Wahl und umfassendere Kenntniss derselben verlangen.

Die mit dem treffenden, einfachen Namen Gesundheitspflege bezeichnete Aufgabe liegt in der Verhütung der Krankheiten, in der möglichsten Beseitigung der Krankheit erregenden und befördernden Einflüsse, was naturgemäss auf die regelrechte Lebensweise des Menschen zurückführt und alle Zweige der Naturwissenschaften in Bewegung setzt, um die Feinde der Gesundheit zu erkennen und zu bekämpfen. Die Wanderung in das Gebirge ist ein wichtiges Glied der Gesundheitspflege, wie jeder Arzt gern zugehen wird und leider nur zu wenig verordnet werden kann; die Ferianausflüge der Schulkinder, wie sie in grossen Städten meist durch Liebesgaben ermöglicht werden, haben dieselbe Ursache, frische, reine Luft den Kindern wenigstens in der Ferienzeit zu spenden, da die Enge der Stadt dieselbe nicht gewähren kann. So einfach derartige Beziehungen erscheinen, so war zur Begründung der Gesundheitspflege doch erst die neuere Zeit fähig, durch umfassende und oft sehr mühevoll wissenschaftliche Untersuchungen von vielfachster Gestalt.

Nach Fortschritten mannigfacher Art gelang es, die Menge der Luft genau festzustellen, welche ein Mensch in einer bestimmten Zeit bedarf. Dieses Erforderniss ist ein ebenso bestimmtes und unabweisbares, wie jede andere Nahrung. Der Mensch erstickt bei Mangel an Luft, verhungert bei Mangel an fester, verdurstet bei Abwesenheit von flüssiger Nahrung. Wird die Menge der Luft und namentlich der frischen neuen Luft beschränkt, so ernährt sich der Mensch schlecht und erhält Neigung zur Erkrankung, deren Art von den weiteren Einflüssen der Umgebung abhängt.

Die reine atmosphärische Luft besteht annähernd aus  $\frac{1}{5}$  Sauerstoff und  $\frac{4}{5}$  Stickstoff; sie enthält ferner in 10000 Maassen 4 Maasse Kohlensäure. Das für den Menschen und die Thiere unentbehrliche Nahrungsmittel darin ist der Sauerstoff, wobei von grösster Bedeutung ist, dass wir denselben erst in 5facher Verdünnung erhalten. Der Stickstoff spielt hierbei die Rolle eines Verdünnungsmittels. In reinem Sauerstoffgas würde die Ernährung, demnach das Leben, sich rascher abwickeln; die gebotene Verdünnung entspricht jedenfalls unseren inneren Einrichtungen, verlangt aber, dass wir 5 Theile Luft aufnehmen, um erst einen Theil wirklicher Nahrung zu erhalten. Die einfache Erklärung für die grosse Menge der frischen Luft, welche wir zu unserer Athmung bedürfen.

Die Untersuchungen von Pettenkofer und Voit ergaben, dass ein erwachsener Mann von 28 Jahren und 60 Kilog. Körpergewicht bei mässiger Thätigkeit und gewöhnlicher Kost in 24 Stunden ca. 500 Liter Sauerstoff gebraucht, demnach 2500 Liter Luft, stärkere Arbeit erhöht entsprechend das Bedürfniss. Nimmt man ferner in Betracht, dass auch die Verbrennung Sauerstoff beansprucht, Heizung wie Beleuchtung, so wachsen diese Zahlen noch wesentlich und geben einen Einblick in diese unabweisbare Forderung von reiner Luft.

Der übliche, undichte Bau unsrer Thüren und Fenster, ja die Mauersteine selbst gestatten zwar genügend Luftdurchzug, um dem Ofen zur Verbrennung des Heizmaterials zu dienen, Licht und Leben zu erhalten, aber die Bedenken steigern sich bei mehr mit Menschen erfüllten Räumen, bei Schul- und Krankenstuben, und mit demselben Rechte, wie man für den erkrankten Menschen oder das Kind eine leicht verdauliche reine Nahrung in Anspruch nimmt, müssen wir reine gesunde Luft zu schaffen suchen, um auch diesen gleich unentbehrlichen Theil der Nahrung in leicht verdaulicher Form und grösster Reinheit zu gewähren. Noch weit stärker treten die gleichen Forderungen bei der Einrichtung von Schulräumen, Arbeitssälen und dergl. hervor, denen bei genügender Beschaffung von frischer Luft ein wichtiges Mittel zur Erhaltung der Gesundheit der Insassen geliefert werden kann und nach der heutigen Kenntniss der Gesundheitspflege geliefert werden kann und nach der heutigen Kenntniss der Gesundheitspflege geliefert werden muss. Die öffentlichen Anlagen der Krankenhäuser, der Volksschulen sollten in dieser Hinsicht Muster sein; aber auch der Bauherr für die häuslichen Wohnungen wird sich diesen unbestreitbaren Grundlagen der Gesundheitspflege nicht mehr entziehen können und sich Kenntnisse über geregelten Luftzug, der wohlthätigen erfrischenden und belebenden Lüfterneuerung erwerben müssen. Der vermögendere Theil der Menschen kennt die Uebelstände des Mangels an frischer Luft in der Regel weniger, da seine eigenen, gewohnten und bewohnten Räume geräumiger sind, aber schon ein Schritt in die dichtgefüllten Schulstuben lehrt bald das Gegentheil; die stickende, abschreckende Luft treibt rasch genug in die Aussenwelt zurück und bringt das unabwendbare Verlangen nach Verbesserung dieser, jedem Menschen gefährlichen Lage zum Ausdruck. Der Arzt kann davon

reden, wie es in den gleich dicht gefüllten engen Wohnungen der Armen aussieht, und muss wohl zufügen, dass hier der Heerd der ansteckenden Krankheiten zu suchen ist, die einmal entstanden, oft ihre ursprüngliche, enge Behausung verlassen und rücksichtslos sich verbreiten.

Der Mensch verdirbt durch seine eignen Athmungsergebnisse die Luft der Umgebung, und nur die seiner Athmung völlig entsprechende Wiedergabe von neuer, noch uneingeathmeter Luft kann ihn gesund erhalten. Wichtige Umänderungen treten ferner als weitere Folge von verdorbener oder verunreinigter oder auch nur stehender, d. h. sich nicht von selbst erneuernder Luft, auf. Jede längere Zeit nicht geöffnete Stube ergiebt sofort einen sogenannten modrigen Geruch, lange nicht geöffnete Räume lüftet man, um vor dem längeren Verweilen darin die Luft zu erneuern und frische, der Athmung geeignetere Mischung der Lunge zu bieten. Der modrige Geruch rührt aber von Moder her, d. h. von unendlich kleinen pflanzlichen Organismen, deren Gestalt und Verhalten durch das Mikroskop und oft nur bei sehr starker Vergrößerung beobachtet werden können.

Die bedeutenden Fortschritte in der Verfertigung der Mikroskope und die damit gleichlaufenden, immer weiter getriebenen Prüfungen dieser kleinsten, dem unbewaffneten Auge oft gänzlich verschlossenen Lebewesen, haben hier thatsächlich eine neue, früher nicht zu ahnende Welt im Kleinen aufgedeckt und die Folgerungen, welche für die Gesundheitspflege sich daraus entnehmen lassen, sind wahrhaft erschreckender Natur, so richtig der alte Satz der Heilkunde auch sein mag, dass die Kenntniss des Uebels schon halb die Heilung in sich berge. Verdorbene Luft, der Mangel an Luftzug, Mangel an Licht wirken gemeinsam fördernd auf die Entwicklung der Pilzkeime, welche allverbreitet an den Wänden und Boden und schwebend in der Luft stets bereit sind, sich zu entfalten und zu vermehren, sobald die nothwendigen Bedingungen geboten werden. In wie rascher Folge ein derartiges Wachsthum stattfindet, lehrt das tägliche häusliche Leben zur Genüge. Heute noch scheinbar unverändert, bedecken in wenigen Stunden dichte Massen von Pilzen die sauerwerdende Milch, oder in überraschend kurzer Zeit verschimmeln Brod und Fleisch, wenn günstige Einflüsse von aussen fördernd einwirken. Diese den Hausfrauen längst bekannten Feinde der aufbewahrten Speisen



haben einen so gewaltigen Einfluss auf alle Stoffe der Umgebung, dass es nicht überflüssig sein dürfte, zur besseren Kenntniss einige Beispiele vorzuführen. Leider sind jedoch auch hier die genaueren Beobachtungen der Pilze nur mit bewaffnetem Auge möglich, erfordern sogar grossentheils ein an derartige Untersuchung gewöhntes Auge und die entsprechende wissenschaftliche Vorbildung.

Steht Milch nur über Nacht in einem nicht zu warmen Raume, so tritt alsbald die Säuerung ein, begünstigt durch Witterung und besonders geeignete Temperatur. Sobald diese Umsetzung und Zersetzung der Milch stattfindet, lassen sich mikroskopisch sofort zahlreiche Pilze in Entwicklung begriffen beobachten. Das Wachsthum dieser kleinsten Pflanzengebilde geht ungemein rasch, wenige Stunden genügen, um den Milchnapf mit einer dichten Decke von zusammenhängenden Pilzfäden zu bedecken, welche erst einzeln in kleinen Rosetten oder Colonieen auftreten, aber bald als Häufchen recht wohl bemerkbar sind. Ohne Nachtheil wird diese pilzbedeckte Milch genossen, nur magenkrankte Personen sind zuweilen sehr empfindlich dagegen. In einem Raume, wo die Milch säuert, geht dieser Vorgang leichter von statten; man weiss jetzt genau, dass dieser Raum sich überall mit den Keimen des Milchpilzes, oder der Milchsäurehefe, nach Pasteur, erfüllt; die Luft ist der Träger von Milch zu Milch und die Umsetzung verläuft bei gleichen Verhältnissen auch stets rasch und gleichgestaltet.

In einigen Fällen, deren Ursachen bis jetzt noch nicht erkannt sind, treten diese Milchsäurepilze blau- oder rothgefärbt auf, und nun erscheint, wie ich mich wiederholt zu überzeugen Gelegenheit hatte, die Milch, oder der aufschwimmende Rahm blau, hell- bis dunkelblau oder roth. Chemisch ist durchaus keine andere Veränderung der Milch erkennbar und die Formen der Pilze sind ebenso völlig gleich dem gewöhnlichen Vorkommen. Jede Milch, welche in diesen Raum gelangt, wird gefärbt, und leicht ist es festzustellen, dass die Uebertragung durch die Luft geschieht. Zwei Mal kam es mir zur Beobachtung, dass die Butter sich intensivroth färbte, sobald dieselbe in einen bestimmten Raum, einen Schrank gestellt wurde. Die mikroskopische Prüfung ergab hier alsbald roth gefärbte Pilze, wiederum von den gewöhnlichen, in der Milch vorkommenden kaum unterscheidbar. Die naheliegende Ansicht, dass nicht genügend Reinlichkeit gewaltet, dass das Futter Einfluss habe und dergleichen mehr, wurde bald widerlegt; es war ein

Vorkommen besonders gefärbter Pilze, welche an den bestimmten Ort gebunden waren. Wurde der Schrank, der Milchkeller vermieden, so traten die rothe Färbung der Butter, die blaue der Milch nicht auf. Erst durch wiederholtes Reinigen der betreffenden Oertlichkeit, durch lange dauerndes Lüften, Austrocknen und Anstreichen gelingt es, die betreffende Pilzform zu beseitigen, was oft kostspielig und jedenfalls nur mit grosser Mühe erreichbar ist.

Mögen diese beiden Beispiele genügen für den Beweis, wie gefährlich es ist, in einem Raume, welcher beispielsweise zu Speisen benutzt wird, überhaupt Schimmel auftreten zu lassen. Das Verderben der betroffenen Speise ist durchaus nicht so gefährlich, wohl aber die durch diese Entwicklung mögliche Verbreitung der Pilze auf alle hier vorhandenen Speisen. Die Klagen, dass mit einem Male diese Nahrungsmittel in dem Keller, in der Kammer nicht mehr haltbar seien, lassen sich meistens auf derartige, in der Entstehung vernachlässigte Umstände zurückführen. Auch die Fäulniss des Fleisches verbreitet sich mit nicht geahnter Schnelligkeit von einem Fleischstücke zum andern, überall die gleiche Verderbniss bewirkend.

Diese Ansteckung, wie sie bei einigermaassen aufmerksamer Beobachtung leicht erkannt werden kann, stimmt in dem Auftreten und dem raschen Verlaufe der Verbreitung schon an und für sich mit der bekannten Entwicklung ansteckender Krankheiten überein, und in der That, je weiter der wissenschaftlich prüfende Arzt und Physiolog das Mikroskop zur Aufsuchung der niedrigsten Organismen in Anwendung bringt, um so allgemeiner wird die Entwicklung dieser Pflanzen- und Thierformen erwiesen; bei mehreren unsrer gefährlichsten, ansteckenden Krankheiten ist die Verbreitung durch Pilze schon zweifellos festgestellt. Das Wachsthum derselben bei den diphtheritischen Krankheitsformen ist bekannt und es bedarf wohl nur des Hinweises auf den so bedauerlichen Todesfall der allgemein beliebten Fürstin, der Grossherzogin von Hessen-Darmstadt, welche durch einen Kuss des an Diphtheritis erkrankten Kindes die tödtlichen Keime der Pilze in sich aufnahm. Ebenso zweifellos ist es erwiesen, dass bei Cholera, Typhus, Blattern, sogar der Lungenschwindsucht Pilze auftreten, mit der Verbreitung der eigenthümlichen Krankheitsform verbunden. Die Entdeckung dieser Thatsachen erklärt es wohl, warum man bisher die

Ursache der Verbreitung dieser Epidemien nicht kannte; es fehlten theilweise die so nothwendigen, feinsten Untersuchungsapparate und die Mikroskopie war erst in den letzten Jahrzehnten im Stande, sich dieser wichtigen Aufgabe mehr zu nähern. Ob bestimmte, eigenthümliche Krankheitspilze vorhanden sind, oder nur eigenthümliche, mit Giftstoff beladene Formen, ist wohl noch fraglich, gleichgültig aber für die Bekämpfung der Krankheitsursachen, welche sich eben gegen die Entwicklung aller dieser dem Auge unmittelbar unsichtbaren Feinde der Gesundheit richten muss.

Bei einzelnen chemischen Vorgängen war man schon früher im Stande, den beherrschenden Einfluss der Pilze festzustellen, und als einfachstes, mehr gekanntes Beispiel wird in der Regel die alkoholische Gährung vorgeführt, wo bei der Bereitung von Bier, Wein, bei dem Brodbacken Hefe zur Einleitung und dem Verlaufe der chemischen Umsetzung benutzt wird. Der chemische Vorgang liegt hier in der Zersetzung des Zuckers, aus welchem Alkohol und Kohlensäure entstehen. Abgesehen von den nöthigen Wärme-graden, dem ebenso unentbehrlichen Wasser, bewirkt die Hefe diese Umsetzung und diese ist eine besondere Form von Schimmelpilzen. Die Hefe geht unter anderen Umständen leicht in Schimmel über und verliert dabei mehr oder minder die Fähigkeit, alkoholische Gährung zu erregen. Die jetzt weit genauere Kenntniss von Japan ergab, dass die Japanesen schon seit alter Zeit Reis anfeuchten und schimmeln lassen und in einem gewissen Entwicklungszustande diesen verschimmelten Reis Stärkegemischen, namentlich wieder aus Reis bestehend, zufügen. Die Schimmelpilze verwandeln die Stärke in Zucker und zerlegen später letzteren in Alkohol und Kohlensäure, dieselben Vorgänge, wie wir sie zuletzt durch Hefe bewirken. Werden Bier oder flüssige Hefe sauer, so strecken sich die ursprünglich völlig runden Hefenzellen mehr und mehr und endlich erlangen sie die Form von Stäbchen; nun sind dieselben Säurehefe, d. h. ihre Wirkung äussert sich dahin, dass sie überall Säuerung, sehr bald sogar Fäulniss erregen und somit verderblich wirken für den grössten Theil unserer Nahrungsmittel.

Wem es vergönnt ist, diese Vorgänge mikroskopisch beobachten zu können, erstaunt über die massige Entwicklung dieser Pilzzellen. Das Bier, welches in gutem Zustande völlig klar ist, trübt sich allmählich bei dem Sauerwerden, aber diese Trübung

wird durch Millionen von kleinsten Hefezellen bewirkt, welche sich oft in wenigen Stunden erzeugten. Man darf wohl sagen, das Mikroskop erschloss der Naturwissenschaft eine neue, kleinste Welt von Lebewesen, welche nunmehr auch die Heilkunde in ihrer gesundheitsnachtheiligen Wirksamkeit aufsucht und verfolgt.

Die natürliche Aufgabe dieser kleinsten Thiere und Pflanzen scheint namentlich darin zu bestehen, dass sie die höheren Formen zerstören und rasch den einfachen Verbindungen zuführen, welche das gesammte Pflanzenreich zur Ernährung bedarf. In unzähliger Menge erscheinen diese zerstörenden Wesen, sobald ein todes Thier, eine Pflanze in dem Zustande der Zersetzbarkeit geboten werden; sie treten auf bei erkrankenden Theilen der Pflanzen und Thiere, sie wuchern an der kranken Kartoffel, dem erkrankten Weinstocke, wie in dem milzbrandigen Thiere, dem an Diphtheritis Erkrankten, und ihre Bekämpfung ist in vielfachster Beziehung Aufgabe des Menschen geworden, Aufgabe der Gesundheitspflege!

Dieser Kampf gegen, dem unbewaffneten Auge unsichtbare Feinde ist um so schwieriger und richtet sich zunächst auf die Bedingungen der Entwicklung derselben überhaupt. So rasch diese niedrigsten lebenden Wesen entstehen, eben so schnell vergehen sie und unterliegen der fast noch schneller folgenden Zerstörung; sie sind licht- und luftscheu und die günstigen Bedingungen für unsere eigene Gesundheit, für die gesunde Entwicklung höher organisirter Thiere und Pflanzen sind ihnen Feind! Verunreinigungen der Wohnung, der Luft, des Wassers, der Erde sind die günstigsten Vorbedingungen zum Auftreten dieser zerstörenden Elemente der Natur, die Vermeidung und Beseitigung derselben eben so sichere Vorsichtsmaassregeln.

Wenn daher in der Jetztzeit das Verlangen nach reiner Nahrung und Wohnung verschärfter gestellt wird, wie früher, so ist dies ein wichtiger, dankenswerther Fortschritt, welcher wesentlich durch die Errungenschaften der Naturkunde geschah; mit gleicher Bestimmtheit ist zu fordern, dass man mit grösster Sorgfalt Alles fern zu halten sucht, was als Verunreinigung in Beziehung auf Gesundheitspflege zu bezeichnen ist.

Die mühevollen Untersuchungen über das Auftreten, die Verbreitung, Vermehrung und das Wachsthum dieser kleinsten Organismen sind erst in den Anfängen vorhanden, sie versprechen



jedenfalls noch wichtigste Aufklärungen in mannigfacher Beziehung. Ob diese pflanzlichen, oder auch thierischen Wesen die Ursache einer bestimmten Krankheitsform sein können, oder nur als Verbreiter und Träger eines Ansteckungsstoffes dienen, mag noch fraglich sein, sicher ist aber erwiesen, dass je weiter man die Untersuchungen gerade über ansteckende Krankheiten geführt hat, man stets das gleichzeitige Auftreten derartiger Organismen beobachtet hat. Ebenso erwiesen ist es, dass schon die Luft als Träger derselben dient; die Untersuchung des Staubes der Luft ergibt stets in überreichem Maasse diese Keime. Es lässt sich sehr wohl denken, dass das Vorkommen derselben unter besonders günstigen Umständen ein so massenhaftes sein kann, dass die Luft einer Stube, eines Ortes damit erfüllt ist und nun überall die Krankheit verbreitet, so bald man diesen verpesteten Räumen sich nähert. Wohlthätiger Regen entfernt die Staubtheile aus der Luft und reinigt dieselbe, starker Wind treibt dieselben fernen Gegenden zu, welche der Entwicklung weniger günstig sind und hier gehen die Krankheitsträger bald unter, oder verlieren ihre gesundheitsgefährliche Wirkung. Stehende Luft in Wohnungen oder geschützt gelegen im Thale befördert dagegen deren Entwicklung.

Ausser der Luft dienen Wasser und Erde zur Ansammlung und Verbreitung. Die Erde, die Wohnungen sind mit den Trägern der Krankheit behaftet und halten dieselben zurück, Jedem Gefahr drohend, welcher diese Scholle betritt. Das Wasser kann im Fliessen den Krankheitsstoff verbreiten, langsamer als die bewegte Luft, aber gleich sicher. Wie die reine Luft am wenigsten geeignet ist, diese Keime in ihrer schädlichen Wirkung zu erhalten, dagegen stehende und verunreinigte den Heerd der Entwicklung bildet, so bei dem Wasser, bei der Erde. Lockere, der Luft leicht zugängliche Erde bietet der Pilzentwicklung keinen Halt, die Luft zerstört in kurzer Zeit das Material, vernichtet den gefährlichen Krankheitsstoff rasch, im Gegentheil dient ein durchfeuchteter, luftverschlossener Boden der günstigsten Entwicklung besten Halt. Reines, fliessendes Wasser zeigt sich bei der genauesten chemischen und mikroskopischen Prüfung frei von diesen Verunreinigungen, welche nach kurzem Stehen schon aufzutreten pflegen und sich zuerst wiederum in der Entwicklung kleinster Thiere und Pflanzen kennzeichnet. Mit vollem Rechte kann man als erste und wichtigste Forderung der Gesundheitspflege die Reinlichkeit

in allen Dingen bezeichnen, beseitigen wir verderbende Luft, verderbendes Wasser, den anhaftenden Schmutz und beobachten wir mit grösstmöglicher Sorgfalt, dass unsere Umgebung, namentlich die uns zur Wohnung dienende Scholle Erde von Verunreinigungen jeglicher Art frei gehalten werde, so bekämpfen wir die Feinde unserer Gesundheit mit den einfachsten aber stärksten Waffen. Wieviel ist jedoch von Alters gegen diese natürlichste Grundlage gesündigt worden, so dass wir in vielen Stücken die Sünden unsrer Vorfahren mit zu tragen haben!

Pflanzen- und Thierreich sind in ihren Lebensbedingungen auf einander angewiesen, die Pflanze erzeugt aus den Bestandtheilen der Luft und der Erde Nahrungsmittel des Thierreiches, des Menschen, und die Abfallstoffe des Thieres dienen der Pflanze als Nahrung. Tritt der Tod bei Thier und Pflanze ein, so liefert die alsbald folgende Zerstörung wiederum Nahrung der lebenden Pflanze und so durchläuft dieser ununterbrochene Stoffwechsel die einzelnen Organe der Thätigkeit des Lebens.

Die von uns durch die Athmung verunreinigte Luft erhält einen um so grösseren Werth für die Pflanze, die ausgeathmete Kohlensäure ist ein völlig unentbehrliches Nahrungsmittel für dieselbe. Die Pflanzenwelt stellt die Luft wieder in ihrer für das Thierreich nothwendigen Reinheit dar und das Wachsthum von Blumen in den Stuben ist in mehr wie einer Beziehung ein die gute Mischung der Luft beförderndes Mittel, wenn es nicht in Uebertreibung ansartet, oder die Pflanzen selbst durch starken Geruch u. dergl. nachtheilig wirken. Die Pflanze entzieht der mit Kohlensäure reichlicher versehenen Stubenluft dieselbe zur eigenen Ernährung und giebt dafür, wie athmend, den Sauerstoff aus, welchen wir zur Nahrung bedürfen. Wird die Luft zu trocken, so verdunstet die Pflanze mehr und mehr Wasser, bis endlich Mangel daran eintritt, durch das Welken der Blätter erkennbar. Trockne Luft reizt aber eben so ungeeignet unsre Athmungsorgane, trocknet sie aus und so ist das welkende Blatt ein vortreffliches, einfaches Kennzeichen für trockne Luft. Die Verdunstung des Wassers durch die Blätter der Pflanze durchfeuchtet die Luft ununterbrochen. Es ist leicht erklärlich, warum in den dichtbewohnten kleinen Stuben die Pflanzen am besten zu gedeihen pflegen, sie finden mehr Nahrung und genügende Wärme.

Wo die Pflanzen den fruchtbringenden Boden bedecken, gleicht die Natur die Gegensätze von Pflanze und Thier in kurzer Zeit aus. Der Wald verbraucht Theile der Erde und der Luft, welche entweder unmittelbare Abgangsstoffe der Thiere waren, oder Folgen der Zersetzung von abgestorbenen Pflanzen und Thieren, die nunmehr auf oder unter der Oberfläche der Erde sich zersetzen. Der Boden bereichert sich sehr langsam mit haltbaren Resten dieser Zersetzung, den sogen. Humuskörpern, welche den Boden lockern und dem Pflanzenleben zugänglicher machen, von dem Gärtner als Wald- und Haideerde theuer bezahlt werden für die Aufzucht seiner werthvolleren Schmuckpflanze. Das Innere der Erde erhält wenig oder gar nichts dieser überall vorhandenen Zersetzungs- und Abfallstoffe, weil die lebende Pflanze die Luft, wie die Erde von diesen Anhäufungen wieder befreit, sie zur eigenen Nahrung verbrauchend.

Die Luft enthält in ihrer reinsten Form immer noch 4 Liter Kohlensäure in 10000 Litern, bei gefüllten Schulstuben oder Schank-localen steigert sich die Menge jedoch leicht bis zu dem zwanzigfachen Betrage; so wurden im Schlafsaale einer Kaserne des Morgens 90 Liter Kohlensäure in 10000 Litern Luft nachgewiesen. Diese geänderte, verunreinigte Luft widersteht dem Eintretenden und ist als ungesund zu bezeichnen. Gelangt diese kohlensäure-reiche Luft aber mit Pflanzen in Berührung, so nehmen dieselben die Kohlensäure als Nahrung auf, zersetzen sie und geben der Luft den für das Thierreich unentbehrlichen Sauerstoff wieder.

Ganz anders gestaltet sich das Bild einer bewohnten Scholle Erde. Bewusst oder unbewusst werden hier Abfallstoffe der mannigfaltigsten Gestalten gehäuft, dringen dieselben in die bebante Erde ein, ohne dass die Pflanze reinigend wirken kann; je älter die Stadt, das Dorf sind, um so stärker müssen diese, nur als Verunreinigungen des Bodens zu bezeichnenden, Zuflüsse sein. Die Forschungen der Neuzeit treten von zwei verschiedenen Seiten diesen altgewohnten Zuständen entgegen.

Die Pflanze liefert die Nahrung dem Menschen und mit der Zunahme der Zahl der letzteren steigert sich auch die Forderung nach menschlicher Nahrung, nach grösseren Mengen nahrhafter Pflanzenkost für Mensch und Thier, die Forderung einer gesteigerten Bebauung des Bodens. Die wichtigsten Nahrungsmittel der Pflanze liefern die Abfallstoffe und diese gehen bei der bisher sorglosen Vergeudung in den Städten verloren, verunreinigen den Bo-

den. Der Landmann sammelt seit alter Zeit alle diese Abfälle und führt sie der von ihm zu bebauenden Scholle zu, wohl wissend, wie bedeutend er die Fruchtbarkeit derselben dadurch erhöht. Der Stadtbewohner achtet nicht darauf und lässt die grosse Masse werthvollster Pflanzennahrung oft gänzlich verloren gehen. Es war und ist eine nicht geringe Aufgabe für den Nationalökonom und Agriculturchemiker, wie für den denkenden Landwirth, diese leicht in dem Werthe zu bemessenden Stoffe der Bebauung des Bodens zu erhalten; je grösser die Stadt, um so stärker der Verlust, und die kostspieligen Anlagen, welche eben unsere Reichshauptstadt Berlin errichtet, um alle Abfallstoffe dieser Stadt zur Berieselung von Land zu verwenden, um hier sofort wieder als Pflanzennahrung zu dienen, sind lautes Zeugniß von der Erkenntniß der Lage.

Der Begründer der Agriculturchemie in Deutschland, Liebig, berechnete den Werth der Abfallstoffe für den Kopf der Bevölkerung zu etwa 3 Thlr. im Jahre, so dass eine Stadt, wie heute Berlin jährlich etwa 9 Millionen Mark vergendete!

Nicht nur der Werth der Pflanzennahrung ist jedoch in Rechnung zu stellen, sondern vor Allem sind es Lehren der Gesundheitspflege, welche grossen Städten unbedingt, kleineren je nach der Lage und den gegebenen Einrichtungen die Verpflichtung auflegen, für die Beseitigung der Abfallstoffe zu sorgen. Es ist fraglos, dass gerade diese Art der Verunreinigung mit leicht zersetzbaren Abfällen die Entwicklung gesundheitsgefährlicher Erscheinungen befördert. Die lockere Ackerkrume des unbewohnten Bodens trägt eine Reihe von Bedingungen in sich, namentlich Zutritt von Luft, welche die nothwendige Umsetzung pflanzlicher und thierischer Reste beschleunigen; der dichte Boden der Stadt sammelt diese der Zersetzung sonst geneigten Reste an, und so ist es unvermeidlich, einen länger bewohnten Boden frei davon zu halten. Die Aufgabe ist daher so zu bezeichnen; diese Stoffe müssen nach Möglichkeit entfernt und Bodenverunreinigungen vermieden und beseitigt werden, durch Canalisation, Abfuhr und ähnliche, das gleiche Ziel erstrebende Einrichtungen. Dass Wasser, welches einem solchen beschmutzten Boden entnommen wird, rein sei, ist wohl nicht zu erwarten, auch niemals der Fall, selbst wenn man den Tiefbrunnen bis zur Sohle wasserdicht umkleidet. In vielen Fällen hat man aber solchen Brunnen sogar eine möglichst

undichte Fassung gegeben, damit von Oben und den Seiten reichlicher Wasserzufluss stattfindet, d. h. man hat den Verunreinigungen die Thore geöffnet!

Die Aufmerksamkeit, welche gemäss der nunmehr erkannten einfachen Verhältnisse die Heilkunde darauf verwendete, ergab sehr bald und sehr oft Beweise, dass derartige verunreinigte Brunnen ansteckende Krankheiten verbreiteten, nicht immer, aber oft in erschreckend grossem Maassstabe. Es gelang, die Verbreitung grosser Epidemien auf einzelne Brunnen zurückzuführen, es gelang wiederholt, die Verunreinigungen selbst verfolgen zu können. Der Chemie fiel die Aufgabe zu, durch mühevollen, vergleichende Arbeiten die Unterscheidung des reinen und verunreinigten Wassers festzustellen und umfassende wissenschaftliche Forschungen verfolgen noch heute das Ziel, das eigentlich schädlich Wirkende zu erkennen. Daher kommt das nur zu unterstützende Bestreben, Quellen aus der Ferne in Städte zu leiten. Die Quellen entstehen auf grossen, bewaldeten Flächen der umgebenden Berge mit den ausgebreiteten Hochebenen. Hier fällt der Regen auf, Theile desselben durchdringen die lockere Erde, werden von der schützenden Moosdecke des Waldes zurückgehalten und gelangen so allmählich in die Tiefe herab. Das hier vorhandene Gebirge reinigt das Wasser während dieser Wanderung. Verunreinigungen des Regenwassers aus Luft und Boden verschwinden und nur diejenigen Stoffe werden gelöst, welche das Gebirge hier löslich bietet, demnach im Kalkgebirge der Kalk u. s. w. und zwar als kohlensaurer Kalk. Die Reich- und Nachhaltigkeit der Quellen hängt von der Grösse der sie speisenden Erdoberfläche, oder der sie bildenden Gebirge ab. Durchdringt das Wasser den beispielsweise naheliegenden Gyps, so wird auch dieser gelöst und das Wasser kann bei Sättigung dann sofort für alle Zwecke der Nahrung und des Gewerbes unbrauchbar werden. An anderen Orten berührt das Quellenbildende Wasser salzführende Schichten und es entstehen dann Salz-, Soolquellen, welche wohl heilende Wirkung äussern können, oder zur Gewinnung von Salz benutzt werden, aber kein Trinkwasser mehr sind. Diese Verschiedenheiten der natürlich vorkommenden Quellen sind bei der Verwendung des Wassers wohl zu erwägen. Welche Mengen von Erde und Gestein durchwandert der Tropfen des Regens bis zum Austritt in der Quelle!

Wird dagegen innerhalb eines länger bewohnten Ortes ein Brunnen angelegt, ein sogen. Pumpbrunnen, so ist es nicht zu vermeiden, Verunreinigungen der nächsten Umgebung zu erhalten. Je älter der Stadttheil, je leichter der Zufluss aus der Nähe, um so mehr dient die durch den Brunnen in den Boden gemachte Vertiefung zur Ansammlung des aus nächster Nähe zuströmenden Wassers, und so zieht dieselbe gewissermaassen die Verunreinigungen des Bodens an und mit sich; wie weit derartige Zuflüsse gehen, ob sie augenblicklich nachtheilig sind oder nicht, ist fraglich, aber dass hier ununterbrochen Verunreinigungen zufließen und dass dieselben leicht gesundheitsgefährlich werden können, ist nicht mehr fraglich, und daher verwirft die Lehre der Gesundheitspflege, wenn irgend möglich, diese Pumpbrunnen und lässt Quellen natürlicher Mischung, natürlicher Reinheit in der Ferne, in nicht bewohntem Boden suchen, fassen und leiten. Wird die Leitung geschlossen und mit Druck verbunden, so können damit noch andere, nicht minder werthvolle Vortheile erhalten werden: Wasser in jedem Raume des Hauses, Wasser bei Feuersgefahr in willkürlicher Menge u. s. w.

Aufgabe der Gesundheitspflege ist es, in der ganzen Umgebung des Menschen Einrichtungen zu schaffen, welche geeignet sind, die Gesundheit zu erhalten, für Reinheit der Luft, des Wassers und des bewohnten Bodens zu sorgen, ebenso darauf zu achten, dass die Nahrung des Menschen nur im besten Zustande geboten werde. Diese letztere und gewiss nicht unwichtige Aufgabe tritt im Allgemeinen mehr in das tägliche Leben ein; die Untersuchungen über Güte des Fleisches, Prüfungen von Wein, Bier, Milch, von Brod und sonstiger Nahrung erregten bei dem ersten Beginn der Einführung die grösste Aufmerksamkeit. Der argwöhnische Käufer glaubte, mit einem Male vor einer Fülle betrügerischer Fälschungen zu stehen, während eigentlich nur die schon länger vorbereiteten Untersuchungsweisen nunmehr gehandhabt werden sollten. Mühevollen Arbeiten ermöglichten es sogar, hier ein Nahrungsmittelgesetz auszuarbeiten und somit einen wirksamen Schutz für einen wichtigsten Theil der Gesundheitspflege zu bieten.

Kaum war das deutsche Reich begründet, von jedem Vaterlandsfreunde warm begrüsst, da nunmehr eine kräftige Handhabe zu gemeinsamer Arbeit geboten war, so erstrebte der umsichtige Lenker desselben, Fürst Bismarck, alsbald eine gemeinsame Behörde

für die Gesundheitspflege; es entstand das Kaiserliche Gesundheitsamt. Wer Gelegenheit hatte, die Einrichtungen desselben kennen zu lernen, wird staunen über die Fülle des zu bearbeitenden Stoffes, über die Wichtigkeit der hier einschlagenden Fragen für das Wohl der gesammten Menschheit, wird die höchste Achtung nicht versagen dem rastlosen Fleisse, den mühevollen, schon jetzt theilweise beendeten Arbeiten und gewiss den innigen Wunsch empfinden, dass der gut gepflanzte Keim sich mehr und mehr zu fruchtbringendem Baume entfalten möge!

Die verschiedensten Zweige der Naturwissenschaften wurden in Bewegung gesetzt, um Beweise zu liefern, wie die eigene Sorglosigkeit des Menschen sich eine Reihe von gesundheitsschädlichen Verhältnissen geschaffen hat, deren Beseitigung nunmehr Pflicht geworden. So ist das Gebiet der Gesundheitspflege auf das Innigste mit den Fortschritten der Naturkunde verbunden und selbst als einer der wichtigsten Theile der Biologie zu bezeichnen. Es ist ein bestimmt auf das Wohl der Menschheit gerichteter Blick, der von Allen denen mit Freuden begrüsst werden muss, welche in der wissenschaftlichen Forschung das edle Streben nach weiterer Erkenntniss des Verschlussenen erblicken. Wer hatte noch vor wenigen Jahren die Ahnung, dass unsere wahrscheinlich stärksten Feinde der Gesundheit in den, nur mit gut bewaffnetem Auge erkennbaren kleinsten Lebewesen vorhanden sind! Jeder Schritt der nunmehr angebahnten Forschung bringt weitere Belehrung, weitere Beweise für die allgemeine Verbreitung, und wenn von dieser oder jener Seite noch lächelnd oder spöttelnd über die nothwendigen, oft sehr kostspieligen Einrichtungen von Wasserleitungen oder Canalisation gesprochen wird, so liegt dies einzig und allein in der Jugend der jetzt erwiesenen Thatsachen, deren Tragweite den Wenigsten bekannt sein kann.

Wenn im Frühjahr oder Herbst in den Gebirgen der Schnee schmilzt oder wieder erscheint, walten auch da Umstände, welche im überreichen Maasse die Entwicklung ansteckender Krankheiten begünstigen können, aber rasch tritt die hemmende, luftreinigende und bodenschliessende Kälte ein oder ebenso der in kürzester Zeit sich entwickelnde Sommer, wo auch in wärmster, heissester Jahreszeit die Niederschläge der Nacht die Luft sattsam durchfeuchten. Wechsel des Aufenthaltes, Wechsel der Luft, der Wohnungsverhältnisse sind gewiss werthvolle Mittel zur Förderung der Gesundheit.



Bewohner gebirgiger Gegend wissen recht wohl die wohlthätigen Wirkungen zu schätzen, welche schon ein Ersteigen der Berge dem Wandernden bietet. Je höher man gelangt, desto reiner und angenehmer erscheint die Luft, desto weniger sind die umgebenden Gelände geeignet, Krankheitsstoffe zu halten, wenn nicht zufällig örtlich schädliche Sümpfe vorkommen. Frei und tiefer athmend schlürft man mit Wohlbehagen die balsamische Luft des Waldes ein, ergötzt sich an den Blumen, an dem wechselnden Gestein, an der den Wald und den Boden belebenden Thierwelt. Hier ist der Natur es noch gestattet, den gebotenen Ausgleich zwischen Thier und Pflanze entsprechend zu formen, hier reinigt die Pflanze die Luft im reichsten Maasse und bietet die reinste Nahrung dem Erholung suchenden Thalbewohner, der vielleicht aus enger Zelle nunmehr den herrlichen Tausch der gesundheitsathmenden Weite entdeckte. Der frische Quell bietet das Wasser; durch massige Felsen gereinigt, sprudelnd belebt es das Auge und die grünende Decke des Bodens. Krankes Gemüth und erschlassende Kräfte finden hier Balsam und Heilung durch die Wanderung in der Natur.

### Vergiftung mit Aconitin.

Von Professor P. C. Plugge, in Groningen.

Anlässlich des bekannten Vergiftungsfalles zu Winschoten mit Nitras Aconitini, wurden im April 1880 vom Gerichtscommissär zu Winschoten dem Prof. Huisinga und dem Verfasser folgende Fragen zur Beantwortung vorgelegt:

- Erste Frage: Welche ist die verschiedenartige Wirkung der sub a, b, c, d und e genannten Stoffe auf Thiere?
- Zweite - Welche ist die verschiedenartige Wirkung jener Stoffe auf den menschlichen Körper?
- Dritte - Welche Dose jener verschiedenen Stoffe hat eine tödtliche Wirkung zur Folge bei Thieren und im menschlichen Körper, die Dose der sub a genannten Flüssigkeit in Maass, Gewicht und Tropfen?

Die Stoffe, welche uns dabei eingehändigt wurden und worauf die in den Fragen erwähnten Buchstaben sich beziehen, waren folgende:

- a) Ein Arzneifläschchen, enthaltend eine grüne Flüssigkeit.<sup>1</sup>
- b) Ein Flächchen mit Etiquette: Aconitin nitric. von Mastenbroek & Gallenkamp.<sup>2</sup>
- c) Ein Fläschchen mit Etiquette: Aconitin nitric. von E. Merck in Darmstadt.<sup>3</sup>
- d) Ein Fläschchen mit Etiquette: Aconitin nitric. von Friedländer in Berlin.<sup>4</sup>
- e) Zwei gläserne Schüsselchen, welche nach der Angabe der zwei schon früher ernannten Chemiker und Sachverständigen: des Prof. Tjaden Modderman und des Apothekers van Ankum, die Reste enthielten der Benzolausschüttlung aus der alkalischen Flüssigkeit, die erhalten war aus den vomirten Stoffen, dem Magen und den Gedärmen von Dr. C. M. Und weiter ein Uhrglas, das nach der Angabe der vorerwähnten Sachkundigen den Rest der Benzolausschüttlung enthielt aus der alkalischen Flüssigkeit, die erhalten war aus: Blut, Gehirn, Herz, Lungen, Leber, Milz, Nieren und Harnblase aus der Leiche von Dr. C. M.<sup>5</sup>

Wir untersuchten zuerst das Präparat *b* Nitras Aconitini von Petit in Paris, weil, der Angabe zufolge, dies benutzt war bei der Bereitung des Tränkchens; sodann das Präparat *c* von Merck, darauf das von Friedländer *d*. Wir konnten alsdann, durch die

---

1) Das hier gemeinte Arzneimittel war bereitet nach folgender Vorschrift von Dr. M.

R. Aconitini nitrici 0,2

Tinct. Chenopodii Ambrosiod. 100.

D. S. stündlich 20—40—60 Tropfen.

2) Wir wollen dies weiterhin Nitras Aconitini von Petit nennen, weil es sich ergab, dass das von M. und G. gelieferte dennoch ursprünglich von Petit in Paris bezogen war. Dieses Präparat wurde vom Apotheker bei Bereitung des *Receptes* gebraucht statt des vom Arzte gemeinten (nicht aber besonders erwähnten) Nitras Aconitini von Friedländer.

3) Dieses Präparat wurde vom Gerichtscommissär zur Untersuchung hinzugefügt, weil es auch beim Apotheker gefunden und mit Beschlag belegt worden war.

4) Hinsichtlich des Friedländer'schen Präparates müssen wir noch bemerken, dass es nach einer schriftlichen Mittheilung Trommsdorfs von ihm dem Friedländer geliefert wird, sodass wir aus diesem Grunde Friedländers und Trommsdorfs Aconitin-Nitrat für den nämlichen Stoff halten.

5) Die sub *e* gemeinten Reste, welche die Chemiker aus den verschiedenen Leichentheilen abgesondert hatten, enthielten nach ihrer Angabe nicht Aconitin genug, dies durch chemische Reagentien zu erkennen.

Untersuchung des Tränkchens *a* mit Sicherheit darthun, dass dasselbe wirklich mit Nitras Aconit. von Petit statt mit dem Friedländer'schen bereitet war.

Auch konnten wir nach der Festsetzung der geringen letalen Dose von jedem erwähnten Stoffe mit Sicherheit angeben, dass in den sub *e* gemeinten Resten keine oder doch weniger als jene geringste Quantität Aconitin anwesend war.

Wiewohl durch diese Untersuchung einzelne Resultate erzielt wurden, die namentlich für die Therapie nicht ganz ohne Interesse sind, haben wir dieselbe damals nicht publicirt, weil wir auch Resultate erzielten, die nicht übereinstimmen mit dem, was man in der Literatur über die physiologische Wirkung des Aconitins aufgezeichnet findet. Ich beabsichtigte dies später genauer zu erörtern und zugleich mit einzelnen Theilen vom eingereichten Visum repertum zu publiciren. Durch andere Beschäftigungen und besonders dadurch, dass ich auf die Vollendung des im Anbau begriffenen pharmaceutisch-toxicologischen Laboratorium warten musste, wurde ich lange Zeit daran verhindert. Wir geben hier nun einiges aus unserm Berichte, indem wir in einem folgenden Aufsätze die nähere Untersuchung über die Wirkung des Aconitins auf Muskeln und Nerven besprechen wollen.

b. Nitras Aconitini von Petit besteht aus weissen, harten Krystallen, die sich schwer auflösen in kaltem Wasser. Wir bereiteten eine Auflösung von  $\frac{1}{5}$  % für unsere Experimente auf Frösche, Kaninchen, Hunde und Tauben.

Das Gift wurde stets in subcutaner Injection beigebracht, um dadurch genau die gegebene Dose zu wissen und nicht Gefahr zu laufen, einen Theil des Giftes durch Brechen zu verlieren, wie dies, bei Hunden wenigstens, unumgänglich der Fall gewesen sein würde, wenn es in den Magen gebracht wäre. Die Vergiftungserscheinungen, welche wir wahrgenommen haben, sind folgende:

1) Bei Fröschen, nach abwechselnden Gaben 0,1 bis 1,5 Mg., doch in bei weitem den meisten Fällen von 0,4 Mg., nahmen wir stets unmittelbar nach der Injection des Giftes Erscheinungen von heftigem Schmerze wahr; meistens zog das Thier die Vorderbeine über den Kopf und die Hinterbeine in einer sonderbar verzogenen Haltung über den Hinterleib, so dass es mit dem Bauche auf der Unterlage ruhte. Nachdem es einige Sekunden in dieser seltsamen Stellung verblieben war, begann das Thier mehrere fremdartige

Bewegungen zu machen, wie Purzeln über den Kopf, krampfhaftes Ausstrecken der Hinterbeine nach vorn längs dem Körper, unruhiges Hin- und Herspringen mit kräftigen Sätzen u. s. w. 2 und 3 Minuten nach der Injection trat eine starke Schleimabsonderung der Haut ein, die zuweilen so stark ward, dass das Thier ganz durch eine weisse, schaumförmige Masse umhüllt war. Die Athemholung, die schon bald nach der Injection langsamer und schwerer ward, hörte beständig nach 4 bis 5 Minuten ganz auf. Oft bemerkten wir heftigem Brechen ähnliche Bewegungen, mit weitem Oeffnen des Maules. Erweiterung der Pupille wurde oft wahrgenommen. Die unruhigen Bewegungen des Frosches verminderten sich alsdann allmählich, zuerst wurde dabei der Zustand der Ruhe dann und wann durch einen einzelnen, kräftigen Satz abgewechselt, aber bald folgten allgemeine Lähmungserscheinungen, die wir den Angaben Boehms und Wortmanns<sup>1</sup> zuwider meistens früher an den Vorder- als an den Hinterextremitäten eintreten sahen.

Das Thier liegt dabei platt auf dem Teller, kann auf den Rücken gelegt werden und zuckt nur noch von Zeit zu Zeit krampfhaft mit den Hinterbeinen; hat auch diese letzte Bewegung aufgehört, so bemerkt man, dass die Reflexerregbarkeit wohl abgenommen hat, dass aber auf starke mechanische Reize doch noch geraume Zeit mit mehr oder weniger kräftigen Bewegungen reagirt wird. Am besten controllirten wir das totale Verschwinden der Reflexerregbarkeit durch Reizung der Cornea. Sobald die Reflexerregbarkeit ganz verschwunden war, untersuchten wir den innern Zustand des Thieres. Die unmittelbar unter der Haut liegenden Muskeln fanden wir besonders blutarm und demzufolge auffallend weiss. Das Herz wurde meistens in Diastole stillestehend gefunden und ebenso wie die Venen stark gefüllt mit dunkel violettroth gefärbtem Blute. Indem die Herzkammer stets ganz stillestehend gefunden wurde, sahen wir die Vorhöfe meistens noch schwach und langsam klopfen. Das stillestehende Herz konnte weder durch mechanische, noch durch starke electricische Reize wieder zur Pulsation gebracht werden. Die Muskeln (über die Nerven sprechen wir später eingehender) wurden selbst durch schwache electricische Reize, wie normale Muskeln, stark contrahirt.

---

1) Untersuchungen ü. d. physiol. Wirkungen d. deutschen Aconitins. Arbeiten a. d. Physiol. Laborat. z. Würzburg 1873 p. 95.

Zu einer einigermaassen näheren Untersuchung von der Wirkung des Aconitins auf das Herz benutzten wir wohl oder nicht curarisirte Frösche, wobei auf die bekannte Weise durch eine fensterförmige Oeffnung in der Brusthöhle das Herz blosgelegt war, zudem stellten wir einige Experimente an auf ausgeschnittene Froschherzen. Stets wurde das Resultat verglichen mit dem, was man bei normalen, doch auf gleiche Weise präparirten Fröschen sieht. Die Erscheinungen, die wir dabei wahrgenommen haben, sind sehr charakteristisch für Aconitin und schon früher von Achscharumow<sup>1</sup> und von Boehm<sup>2</sup> sehr richtig umschrieben. Wir gebrauchten bei diesen Experimenten meistens Gaben von 0,4 Mg., wobei wir die von Boehm wahrgenommene anfängliche Beschleunigung nicht gewahr werden konnten.<sup>3</sup> Die Frequenz fanden wir zuweilen höher und niedriger. Bald (5—10 Minuten) nach der Injection des Giftes machte sich der Einfluss auf das Herz geltend und zwar so, dass stets die Bewegung der Kammer sich früher und bedeutender änderte als die der Vorhöfe. Indem die Bewegung der Busen sich oft noch wenig oder gar nicht geändert hatte, sah man die Bewegung der Kammer in dem Sinne modificirt, dass zwei oder mehr der Vorhöfecontractionen gegen eine Pulsation der Kammer stattfanden. Weiter sahen wir, dass die Systole bald nicht kräftig genug mehr war, das Blut aus der Kammer zu pressen, wobei wir bemerkten, dass jene Contractilität am längsten fortbestand vor der Spitze des Herzens, so dass oft die Basis der Kammer in fortwährend ausgedehntem Zustande verblieb, indem im mehr der Spitze zugewandten Theile noch ziemlich gute Contractionen wahrgenommen wurden. Die Herzlähmung setzte sich alsdann von der Basis der Kammer nach der Spitze fort, um schliesslich die ganze Kammer in Diastole zum Stillstande zu bringen. In bei weitem den meisten Fällen gewahrten wir aber besonders unregelmässige, wurmförmige Bewegungen des Herzens, die sehr richtig von Boehm (Herzgifte p. 18) auf die folgende Weise beschrieben werden. „Nach einiger Zeit steigerten

---

1) Achscharumow, D., Untersuchungen ü. d. toxicolog. Eigenschaften d. Aconitins. Arch. f. Anat. Physiol. 1866 p. 255.

2) Boehm, R., Studien über Herzgifte. Würzburg 1871.

3) Ob diese anfängliche Beschleunigung wohl oder nicht bestehe, darüber wollen wir uns später aussprechen, für den Augenblick wurden wir durch die Art der Untersuchung verhindert, unsere Experimente mit geringerer Dose und in grösserer Anzahl zu wiederholen.

sich die Erscheinungen (unregelmässige Contractionen) zu wirklichen Herzkämpfen. Das Herz, in all seinen Theilen strotzend gefüllt, machte eigenthümliche, wurmförmige, peristaltische Bewegungen und zwar in solcher Raschheit, dass man den näheren Verlauf nicht beachten konnte.“ Ferner (l. c. p. 21.) „Das Hauptmoment der Rhythmia des Herzschlags, das Abwechseln von Systole und Diastole in regelmässigen Intervallen, hat aufgehört, und es ist unmöglich, das sich darbietende Phänomen zu beschreiben. Der Herzmuskel bemüht sich vergebens seinen Inhalt auszutreiben, er schleudert ihn gleichsam von einer Ecke des Herzens in die andere und so wälzt sich eine auf kleine Strecken beschränkte Diastole in wurmförmigen Bewegungen über das ganze Herz hin.“

Nachdem die Kammer in Diastole stillestand, sahen wir, wie schon oben bemerkt worden ist, noch einige Zeit Pulsationen von den Vorhöfen ausführen. Schliesslich stand das ganze Herz stille, stark gefüllt mit dunkel violettrothem Blute. Hinsichtlich der Herzwirkung müssen wir zum Schlusse noch bemerken, dass sowohl Vagus- wie Sinus-Reizung ohne Wirkung blieb und dass das stillestehende Herz weder durch mechanische, noch durch starke electrische Reize zur Pulsation genöthigt werden konnte.

2) Den Kaninchen haben wir Gaben von 0,8 Mg. (oder 0,5 bis 0,6 Mg. per Kilo) Nitras Aconitini gereicht. Unmittelbar nach der Injection geht das Thier unruhig hin und her und reibt mit den Hinterbeinen über den Fleck, wo das Gift unter die Haut gebracht ist. Nach etwa 10—15 Minuten gewahrt man sehr charakteristische Kaubewegungen, bald folgt darauf ein reichlicher Fluss des Speichels, der oft mit schnell auf einander folgenden Tropfen aus dem Maule fliesst. Die anfangs rothgefärbten und warmen Ohren werden dann auffallend blässer und kalt. Die Bewegung des Thiers wird nun auch in Folge der Lähmung — namentlich der Hinterbeine — sehr mühsam. Wenn das Thier zur Bewegung gezwungen wird, schleppt es den Hintertheil gelähmt mit sich fort, indem die Vorderbeine zur Fortbewegung noch geschickt sind. Bisweilen bemerkten wir fibrilläre Bewegungen und schwache Krämpfe der Bauchmuskeln. Die Athemholung wird allmählich schwerer und es bieten sich Erscheinungen von heftiger Dyspnoe dar.

Die Bewegungen des Herzens sind alsdann schon dermaassen geschwächt, dass sie nicht mehr durch die Brusthöhle hindurch beobachtet werden können. Die Pupillen erweitern sich sehr stark

und es tritt erhöhte Secretion der Conjectiva ein, 25 Minuten nach der Injection liegt das Thier auf der Seite, dann und wann einen winselnden Laut von sich gebend, die Nasenflügel öffnen sich weit und sind in starker Bewegung, auch das Maul öffnet sich zeitweilen. Nach beziehungsweise langen Pausen haben noch starke Athemholungsbewegungen statt, wobei das Diaphragma hoch und stark in die Brusthöhle getrieben wird, es folgen dann meistens noch ein paar schwache Convulsionen und darauf sterben die Thiere etwa eine halbe Stunde nach der Injection.

3) Bei unsern Experimenten auf Hunde haben wir Gaben von 0,45—1,6 Mg. Nitr. Aconitini gereicht, oder berechnet auf ein Kilogramm Hund Gaben von 0,054—0,075—0,1 und 0,21 Mg.

Die Hunde mit 0,5 und 0,66 mgr. (oder per Kilo resp. 0,54 und 0,075 Mg.) erholten sich nach sehr heftiger und charakteristischer Aconitinvergiftung. Die anderen Hunde sind gestorben und es ergibt sich dabei, dass mit grösserer Dose auch das Eintreten der Erscheinungen und des Todes beschleunigt wird. Die beobachteten Erscheinungen sind: direct nach der Injection Symptome lokaler Reizung, das Thier leckt den Platz, wo die Injection geschah. 7—15 Minuten, nachdem das Gift eingespritzt war, wird das Thier unruhig, läuft von einem Orte des Zimmers nach dem andern, um sich allemal wieder vorzugsweise in einem dunkeln Winkel niederzulegen. Immermehr folgen dann Erscheinungen von Unpässlichkeit, die Bewegung wird schwer und unsicher, die Beine und zwar namentlich die Hinterbeine — sind steif und werden beim schwankenden Gange weit von einander gesetzt.

Nur wenn man dem Thiere eine beziehungsweise grosse Dose reichte, sodass der Tod innerhalb + 20 Minuten eintrat, sahen wir keinen Speichelfluss, in allen anderen Fällen aber war dies eine ständige Erscheinung, die 15—20 Minuten nach der Injection anfang. Zugleich stellten sich dann auch Kaubewegungen und trat bald auch heftiges Brechen ein. Die vom Thiere vomirte Masse bestand am Ende aus einem sehr zähen, schaumförmigen weissen Schleim; besonders in den Fällen, wobei nicht tödtliche Dosen gegeben worden waren, dauerte dieses Brechen sehr lange und machte dann eine der HAUPTerscheinungen der Vergiftung aus.

Es zeigen sich weiter auch Athemholungsstörungen und demzufolge Erscheinungen von Dyspnoe, die stets zunehmen, sodass das Thier mit geöffnetem und schaumbedecktem Maule darniederliegt,

noch einige krampfhaft Athemholungsbewegungen macht und dann — ohne dass sich bestimmte Convulsionen einstellen —, stirbt.

4) Als vierte Thiergattung, die wir bei unserer Untersuchung benutzten, haben wir hier noch zu erwähnen, die Tauben. Bei einer Taube spritzten wir die sehr geringe Quantität von 0,07 mgr. (oder 0,22 Mg. per Kilo) Nitras Aconitini ein. Etwa 15 Minuten danach boten sich die ersten Erscheinungen dar, die in Lähmung bestanden. Das Thier sitzt mit schlaff am Körper herabhängenden Flügeln; zwingt man es sich zu bewegen, so stellt sich heraus, dass es dazu mit blosser Hilfe der Beine nicht fähig mehr ist, die Taube gebraucht dann als dritte Stütze den Schnabel und kriecht in dieser seltsamen Stellung noch eine Weile fort, fällt herum und richtet sich mühsam wieder auf. Die Anfangs schnellere Athemholung wird schwieriger; das Thier fällt von neuem, bleibt dann auf der Seite liegen und verendet unter Erscheinungen von Dyspnoe 21 Minuten nach der Injection.

Bei den Kaninchen, Hunden und Tauben fanden wir bei der Section die Herzkammer stets stillestehend in sehr stark ausgedehntem Zustand und namentlich die rechte Seite stark gefüllt mit dunkelrothem Blute. Die Vorhöfe machten zuweilen gleich nach der Oeffnung der Brusthöhle noch sehr schwache Pulsationen oder fibrilläre Zuckungen. Das Diaphragma fanden wir bei Kaninchen und Hunden sehr stark emporgerichtet, kugelförmig in die Brusthöhle getrieben. Das Herz fanden wir stets unempfindlich gegen starke, mechanische und elektrische Reize, indem die Muskeln der geöffneten Brusthöhle und des Diaphragmas durch elektrische Reize noch sehr stark contrahirt wurden.

c. Nitras Aconitini von Merck. Dies ist ein gelbliches braunes Pulver, das sich in kaltem Wasser leicht auflöst. Indem wir von diesem Präparat eine geringere Wirkung vermutheten, bereiteten wir eine Auflösung von 1 %. Als Probethiere wurden auch hierbei Frösche, Kaninchen, Hunde und Tauben gebraucht.

1) Bei Fröschen spritzten wir 0,4 — 4,0 Mg. ein; dann wurden die nämlichen Vergiftungserscheinungen sichtbar wie bei dem sub b beschriebenen Stoffe, doch bei Gaben von 0,4 — 2 Mg. war die Intensität der Wirkung nicht so heftig und schnell wie bei denen von 0,1 — 0,4 Mg. des Nitras Aconitini von Petit, auch war der örtliche Reiz nach der Injection anscheinlich viel weniger heftig. Die Erscheinungen bestehen auch hier in gesteigerter Schleimab-



sonderung der Haut, die aber nicht beständig und weniger reichlich als bei *b* sich einstellte. Die Athemholung hört meistens nach 4—5 Minuten auf, die charakteristischen brechactähnlichen Bewegungen und das Oeffnen des Maules traten auch hier ziemlich beständig ein. Fibrilläre Zuckungen wurden nur etliche Male beobachtet und bilden keine charakteristische Vergiftungserscheinung des Aconitin bei Fröschen. Die Pupille erweitert sich meistens stark. Von *b* ist es hierin durchaus unterschieden, dass hier die sonderbar verschrobene Stellung des Thieres gleich nach der Injection fehlt, sehr wahrscheinlich als eine Folge der geringeren lokalen Wirkung von *c*. Hier machte das Thier meistens direct nach der Einspritzung einige Sätze, sass dann 1 oder 2 Minuten stille und machte dann durch regelmässige Pausen abgewechselte Sprünge, bis sich nach einiger Zeit die Lähmungserscheinungen zu zeigen anfangen, in der Folge, dass erst die willkürliche Bewegung und darauf die Reflexerregbarkeit verschwanden.

Durch das Blosslegen des Herzens, sobald das Thier ganz unbeweglich geworden war, so wie durch besondere Experimente mit gefensternten Fröschen und ausgeschnittenen Froschherzen wurde dargethan, dass die Wirkung auf das Herz qualitativ derjenigen gleichkommt, welche wir bei *b* beschrieben haben, dass aber zu einer gleich intensiven Wirkung des Stoffes *c* eine viel grössere Quantität erforderlich war.

2) Bei Kaninchen wurden Gaben von 10 und 3,5 Mg. (oder von 6,25 und 2 Mg. per Kilo) eingespritzt, wobei im ersten Falle der Tod nach 15 Minuten, im zweiten Falle nach 75 Minuten erfolgte.

Die Erscheinungen sind wie die beim Stoffe *b* schon nach 5—6 Minuten Kaubewegungen, Speichelfluss, fibrilläre Muskelzuckungen und dem Brechact ähnliche Krämpfe der Bauchmuskeln, unruhiges Umherlaufen, erweiterte Pupillen, Erscheinungen von Dyspnoe und Tod.

3) Bei einem Hunde haben wir experimentirt mit 10 Mg. (oder per Kilo 1,65 Mg.) Nitras Aconitini. Nach 10 Minuten entstand starker Speichelfluss, Brechen, nach 15 Minuten war das Thier todt. Die Erscheinungen waren die nämlichen, doch weniger heftig als bei den Hunden mit Stoff *b*.

4) Bei einer Taube wurde 0,4 Mg. (oder per Kilo 1,65 Mg.) injicirt, es boten sich hier keine wahrnehmbare Vergiftungssymptome dar. Vergleichen wir dieses Experiment mit dem sub *b* ange-

gebenen, so sehen wir, dass im letztern die geringe Dose von 0,07 Mg. (oder 0,22 Mg. per Kilo) schon in 21 Minuten den Tod herbeiführte, dass also nach diesem Experimente das Merck'sche Präparat wenigstens 7—8 Mal schwächer wirkt als das von Petit.

Die Untersuchung von Herz und Muskeln dieser warmblütigen Thiere ergab für die Organe ein ähnliches Verhältniss wie beim Stoffe *b*.

*d.* Nitras Aconitini von Friedländer. Dieser Stoff ist eine zusammengefloßene, harte gummiartige Masse von graulich weisser Farbe, die in kaltem Wasser sich sehr leicht auflösen lässt. Wir bereiteten für unsere Experimente eine Auflösung von 1:100. Die Experimente ergaben einen erheblichen Unterschied rücksichtlich der beiden vorigen Stoffe, einen Unterschied, woraus erhellt, dass das Friedländer'sche Präparat ungeheuer viel schwächer und weniger giftig wirkt als das von Petit und auch viel schwächer als das Merck'sche.

1) Wir haben eine grosse Anzahl Experimente angestellt mit Fröschen, wobei 4—10—20 und 40 Mg. Nitras Aconitini eingespritzt wurden. In all diesen Fällen gewahrten wir niemals Erscheinungen, die als eine Folge von lokaler Reizung zu betrachten wären; Schleimabsonderung der Haut wurde dabei nicht oder nur sehr wenig wahrgenommen und liess sich wenigstens nicht vergleichen mit dieser durch die beiden vorigen Präparate verursachten Erscheinung. Ueberhaupt bieten sich nach der Injection dieses Aconitin-Nitrats wenig oder gar keine charakteristische Vergiftungssymptome dar. Anfangs macht das Thier bisweilen einige Sprünge, bleibt aber bald ruhig sitzen, bis sich allmählich auch Erscheinungen angehender Paralysis einstellen; die Athemholung wird alsdann schwerer und hört schliesslich vollends auf; das Thier senkt den Kopf und scheint früher im Vorder- als im Hintertheile paralytisch zu sein. Wenn das Thier keine willkürliche Bewegungen mehr macht, gewahrt man dennoch auf mechanische Reize noch geraume Zeit Reaction, schliesslich wird auch die Reflexerregbarkeit = 0 und liegt das Thier gleichsam todt darnieder. Wurde nun bei derartigen Fröschen, entweder gleich nach dem Verschwinden der Reflexerregbarkeit, oder einige Stunden später das Herz blossgelegt, dann ergab sich, dass durch eine Gabe von 4 Mg. kein Stillstand des Herzens herbeigeführt war, wohl waren die Bewegungen schwächer und in einzelnen Fällen sogar arhythmisch, in dem Sinne,

dass die Vorhöfe mehr Pulsationen machten als die Kammer, doch vollkommener Stillstand wurde in gleicher Zeitdauer sogar durch viel grössere Dosen nicht erreicht. Einmal blieb die Kammer nach einer Gabe von 20 Mg. in 67 Minuten stillstehen, indem die Vorhöfe noch gut pulsirten, bei einem andern Frosche mit 20 Mg. hatten sowohl die Kammer wie die Vorhöfe nach 140 Minuten noch nicht zu klopfen aufgehört. Bei einer Vergiftung mit 40 Mg. sahen wir nach 62 Minuten die Kammer noch schwach und langsam pulsiren, indem die Vorhöfe noch 10 Mal per Minute pulsirten.

Die Farbe des Blutes und demzufolge auch des blossgelegten Herzens waren sehr verschieden von denen bei den Stoffen *b* und *c*; anstatt des dunkel violetten Roth, wie bei den zuletzt erwähnten Stoffen ist nach einer Vergiftung mit Nitras Aconitini von Friedländer die Farbe des Bluts nicht sichtlich verändert.

2) Bei Kaninchen haben wir 6 und 24 Mg. (oder per Kilo 4,11 und 18 Mg.) eingespritzt, ohne irgend eine Vergiftungserscheinung zu erzielen. Darauf haben wir einem jungen Kaninchen mit einem körperlichen Gewichte von 505 g. 50 Mg. (oder per Kilo 85,5 Mg.) eingespritzt, wodurch freilich starke Vergiftungserscheinungen: Kauen, Speichelfluss, Lähmung, namentlich der Hinterextremitäten, Dyspnoe u. s. w. eintraten, allein diese führten keinen tödtlichen Ausgang herbei. Nach ungefähr 4 Stunden hatte das Thier die schlimmsten Erscheinungen überstanden und am nächsten Morgen hatte es sich vollständig erholt.

3) Ein Hund, dem wir 28 Mg. (oder 6 Mg. per Kilo) gereicht hatten, wurde gar nicht beschädigt und

4) eine Taube, bei der 10 Mg. (i. e. per Kilo 33,4 Mg.) injicirt worden war, bot ebensowenig irgend eine Spur von Vergiftung dar. Diese Taube wurde also nicht beschädigt durch eine Dose, die 150 Mal grösser war als die von *b*, an der eine Taube in 21 Minuten starb.

Da man uns nur eine geringe Quantität der Friedländer'schen Nitras Aconitini zur Verfügung gestellt hatte, konnten wir unsere Proben nicht weiter mit grösseren Quantitäten fortsetzen. Daher ist es uns nicht gelungen, ein warmblütiges Thier mit diesem Präparat zu tödten, was aber auch bei dem schon erwiesenen ungeheuren Unterschied der Wirkung nicht eben nothwendig war für unsern Zweck.

a. Da wir die Wirkung der drei genannten Stoffe *b*, *c* und *d* durch die beschriebenen Proben erkannt hatten, untersuchten wir nun noch das Tränkchen *a*. Auch zu dieser Untersuchung bedienten wir uns der Frösche, Kaninche, Hunde und Tauben. Das Resultat der Experimente, das wir hier nicht eingehender umschreiben wollen, war derartig, dass wir mit vollkommener Sicherheit constatiren konnten, dass bei der Bereitung des erwähnten Tränkchens zu dem vorgeschriebenen Nitras Aconitini das Präparat von Petit benutzt worden war, also ein französisches Aconitinnitrat.

e. Nachdem wir also dargethan hatten, dass der Stoff, mit dem die tödtliche Vergiftung stattgefunden, Nitras Aconitini von Petit war, kamen nun noch die sub *e* bezeichneten und von den Chemikern aus der Leiche von Dr. M. ausgesonderten Stoffe zur Untersuchung an die Reihe. Es war jenen Sachkundigen nicht gelungen, vermittelt chemischer Reagentien die Anwesenheit Aconitins in jenen Resten zu beweisen; man wünschte daher zu erfahren, ob durch physiologische Experimente Sicherheit darüber zu gewinnen wäre. Da die erwähnten Reste die Gläser nur mit einer äusserst dünnen Fettschicht bedeckten, meinten wir am sichersten ein gutes Resultat zu erzielen, wenn wir die ganze Quantität des Stoffes von den beiden Schüsselchen, sowie auch die vom Uhrglase jede für sich in Auflösung zu einem einzigen Experimente verwendeten. Indem wir weiter bei unserer Untersuchung mit dem Stoff *b* ausfindig gemacht hatten, dass eine Taube schon durch eine Gabe von 0,07 Mg. innerhalb 21 Minuten starb, wählten wir zu jenen Proben Tauben.

Bei der Auflösung in sehr verdünnter Salpetersäure ergab es sich, dass die Reste zum bei weitem grössten Theile unauflösbar waren, sodass wir beschlossen ein wenig Weingeist hinzuzufügen, um die Ausziehung und Auflösung des etwa anwesenden Aconitins zu fördern. Die also erhaltenen Flüssigkeiten wurden jede besonders (d. h. die aus den beiden Schüsselchen und die aus dem Uhrglase) durch subcutane Injection einer Taube eingespritzt, führten aber bei keiner Taube irgend eine Spur von Vergiftung herbei, wodurch wir uns für berechtigt hielten zu dem Urtheil, dass in den erwähnten Resten kein oder wenigstens viel weniger als 0,07 Mg. Aconitin vorhanden sein könnten.

Da die Vergiftung von Dr. M. die Folge einer Irrung war, und folglich feststand, dass sie durch Nitras Aconitini von Petit

verursacht war, da weiter die von ihm genommene Dose 3—4 Mg. betrug, wurde das nicht Wiederfinden des Aconitins veranlasst entweder durch das Ungenügende von der Methode der Aussonderung oder, was wir für nicht unwahrscheinlich halten, durch vollständige oder theilweise Zersetzung des Alkaloids im Körper.

Hinsichtlich der Dosis letalis leiten wir aus unseren Experimenten, die ich nach der Einsendung unseres Visum repertum noch mit vielen vermehrt habe, Folgendes ab. In den Tabellen bedeutet das Zeichen  $\infty$ , die endliche Wiederherstellung des Thiers.

b. Nitras Aconitini von Petit in Paris.

Frösche	sterb. durch Gaben v.	0,4 Mg., od. p. Kilo	16 Mg., durchsch. i.	60 Min.
Kaninchen	- - -	0,8 - - -	0,5-0,6 - -	30 -
Hunde	- - -	1,6 - - -	0,21 - - -	20 -
do.	- - -	0,45 - - -	0,10 - - -	140 -
do.	- - -	0,50 - - -	0,054 - - -	$\infty$ -
do.	- - -	0,66 - - -	0,075 - - -	$\infty$ -
Tauben	- - -	0,07 - - -	0,22 - - -	21 -

c. Nitras Aconitini von E. Merck in Darmstadt.

Frösche	sterb. durch Gaben v.	0,4 Mg., od. p. Kilo	16 Mg., durchsch. i.	$\infty$ Min.
do.	- - -	1,0 - - -	40 - - -	120-360
do.	- - -	2,0 - - -	80 - - -	75-130
do.	- - -	4,0 - - -	160 - - -	52 -
Kaninchen	- - -	3,5 - - -	2 - - -	75 -
do.	- - -	10,0 - - -	6,52 - - -	15 -
Hunde	- - -	10,0 - - -	1,65 - - -	15 -
Tauben	- - -	0,4 - - -	1,65 - - -	$\infty$ -

d. Nitras Aconitini von Friedländer in Berlin  
(-Trommsdorf in Erfurt).

Frösche	sterb. durch Gaben v.	4 Mg., od. p. Kilo	160 Mg., durchsch. i.	$\infty$ Min.
do.	- - -	10 - - -	400 - - -	} mehr als 60 -
do.	- - -	20 - - -	800 - - -	
do.	- - -	40 - - -	1600 - - -	
Kaninchen	- - -	6 - - -	4,11 - - -	$\infty$ -
do.	- - -	24 - - -	10,0 - - -	$\infty$ -
do.	- - -	50 - - -	85,5 - - -	$\infty$ -
Hunde	- - -	28 - - -	6,0 - - -	$\infty$ -
Tauben	- - -	10 - - -	33,4 - - -	$\infty$ -

Wie wir schon bemerkten, war unsere verfügbare Quantität Nitras Aconitini von Friedländer zu gering, die Dosis letalis bei warmblütigen Thieren zu bestimmen, nur beim Kaninchen mit

85,5 Mg. per Kilo gewahrten wir ziemlich starke Vergiftungserscheinungen.

Aus diesen Ziffern und Experimenten kann man auf folgende Schlüsse ziehen:

1) Nitras Aconitini von Petit wirkt wenigstens 8 Mal stärker giftig als das von Merck.

2) Nitras Aconitini von Petit wirkt wenigstens 170 oder mehr Mal stärker giftig als das von Friedländer.

3) Nitras Aconitini von Merck wirkt wenigstens 20—30 Mal stärker giftig als das von Friedländer.

4) Als ein nicht unwichtiges Resultat betrachten wir das von uns erwiesene Factum, dass nicht alles, was unter dem Namen deutsches Aconitin im Handel vorkommt, auf eine Linie gestellt werden darf, dass im Gegentheil im Grade der Giftigkeit der zwei deutschen Sorten (Merck und Friedländer) ein grösserer Unterschied besteht als zwischen dem sub *b* bezeichneten französischen Präparat und dem wirksamsten deutschen Präparat, namentlich zwischen dem von Petit und von Merck. Denn nach vorstehenden Zahlen bekommt man als Giftigkeitsverhältniss jener Präparate Friedländer:Merck = 1:20—30 und Merck:Petit = 1:8.

5) Wie sich aus der Beschreibung der Vergiftungssymptome ergab, besteht zwischen der Wirkung des Nitras Aconitini von Petit und der des Merck'schen nur ein quantitativer Unterschied. Qualitative Unterschiede konnten wir nicht ausfindig machen. Beide Handelssorten sind heftige Herzgifte, Stillstand des Herzens ist hier Ursache des Todes und bei diesen Präparaten ist also die Wirkung auf das Herz von grösserem toxicologischen Interesse als die allgemeine Paralysis.

6) Das Nitras Aconitini von Friedländer ist wenigstens anscheinlich qualitativ in der Wirkung verschieden, denn bei einer Dosis von 2—4 Mg. pulsirt bei Fröschen das Herz — wenig oder auch wohl gar nicht modificirt — immer weiter, und hat sich selbst herausgestellt, dass durch viel grössere Gaben das Herz wenig afficirt wird. Dadurch treten hier die Lähmungserscheinungen mehr hervor, das äussere Vergiftungsbild der Frösche gleicht dem von Curare. Bei sehr grossen Dosen von 20—40 Mg. bei Fröschen sieht man aber auch die für Aconitin so charakteristischen, wurmförmigen Bewegungen des Herzens bisweilen eintreten und bei grossen, den Kaninchen eingespritzten Gaben erblickten wir auch

die bei den beiden anderen Präparaten beobachteten Vergiftungserscheinungen wie: Kauen, Speichelfluss, erschwerte Athemholung, Dyspnoe etc.

Aus dem Grunde, dass die Giftigkeit der Stoffe, die unter dem nämlichen Namen in den Handel kommen, so ungeheuer verschieden ist, muss also die grösste Vorsicht bei dem Verschreiben des Aconitins und seiner Salze empfohlen werden. Denn wenn der Medicus die Wirkungsweise, die Maximaldosis eines bestimmten Präparates durch Erfahrung erkannt hat, so besteht die gefährliche Möglichkeit, dass bei einem neuen Einkauf des Präparates durch den Apotheker eine Handelssorte von ganz verschiedener Stärke empfangen wird, und dass der Arzt bei der Verordnung der nämlichen Quantität, seinen Patienten statt einer medicinalen eine letale Dosis eingiebt. Also verhielt sich die Sache zu Winschoten, wo statt des vom Medicus gemeinten (aber nicht auf dem Recept bezeichneten) Niträs Aconitini Friedländers, vom Apotheker geliefert wurde eine Solutio des wenigstens 170 mal stärker wirkenden Niträs Aconitini von Petit.

Durch diese Facta veranlasst, halten wir es für nothwendig, dass das Aconitin mit seiner jedesmaligen Maximaldosis von 4 Mg. (im erwähnten Vergiftungsfalle dosis letalis) und von 32 Mg. täglich aus der Pharmacopoea gestrichen werde.

Durch den erheblichen Unterschied in der Wirkung der verschiedenen Handelssorten des Aconitins, erklärt es sich auch, dass man in der Literatur über die toxicologische Wirkung dieses Alkaloids so viele sich widersprechende Angaben findet. Die älteren Mittheilungen von Turnbull,<sup>1</sup> Pereira<sup>2</sup>, Fleming,<sup>3</sup> Christison<sup>4</sup>, Hädland<sup>5</sup> u. a., beziehen sich auf englisches Aconitin, das theils bereitet ist aus Aconitum Napellus, theils aus Aconitum ferox. C. D. Schroff<sup>6</sup> wandte ein Aconitin von Merck

1) On the preparation and med. empl. of Aconit. by the enderm. method. and the treatment of tic doulour. and other painfull affections. London 1834.

2) Elements of mat. medica 1842. II. p. 1811.

3) Prize thesis, on the physiological and med. propert of the Acon. Napellus. Edinburg 1844.

4) A Treatise on Poisons. 4. Ed. Edinburg 1845. p. 870.

5) An Essay on the Action of medicines. London 1852. p. 341.

6) Einiges über Aconitum in pharmacogn., toxicologisch. und pharmacol. Hinsicht. Prag, Vierteljahrshr. 2. 1854.

in Darmstadt an, Léonides van Praag<sup>1</sup> ein Präparat von Trommsdorf in Erfurt. Achscharumow<sup>2</sup> giebt an, dass das von ihm benutzte deutsche Aconitin bezogen war von Merck in Darmstadt, von Trommsdorf in Erfurt und von Schering in Berlin. Nirgends aber finde ich erwähnt, dass er eine verschiedenartige Wirkung bei diesen drei Präparaten beobachtet hat, was mich um so mehr verwundert, als das von uns untersuchte Aconitinnitrat von Friedländer eigentlich als Aconitin von Trommsdorf betrachtet werden kann. Böhm und Hartmann<sup>3</sup> bedienten sich bei ihren Untersuchungen nur des Merck'schen Präparates.

Meistens wurde also untersucht mit einem „deutschen“ Präparat und dabei das Factum übersehen, dass die blosse Unterscheidung in deutsches, französisches und englisches Aconitin von wenig oder gar keiner Bedeutung ist.

Ein in England bereitetes Aconitin aus *Aconitum Napellus* wird nämlich verschieden sein von dem dort ebenfalls unter dem Namen Aconitin in den Handel gebrachten Präparat aus *Aconitum ferox* — dem Pseudoaconitin.

Das französische Aconitin von Duquesnel kommt wie von Wright and Luff<sup>4</sup> dargethan ist, am meisten dem reinen Aconitin gleich und ist also auch verschieden von und wirksamer als das sogenannte französische Aconitin von Hottot und Liégois.

Endlich kann das deutsche Aconitin von Merck und von Friedländer, wie wir dargethan haben, nicht ohne Gefahr unter demselben Namen „deutsches Aconitin“ in den Handel gebracht werden. Der Name deutsches Aconitin verbürgt also die Gleichförmigkeit der Wirkung nicht, wie man meint und wie sich u. a. ergibt aus einem Handelsbericht dieses Jahres von Gehe in Dresden.

Dass man im Aconitin von Trommsdorf (Friedländer) auch früher ein ziemlich unwirksames Präparat besass, leiten wir daraus ab, dass L. van Praag bei seinen 1854 publicirten Untersuchungen (l. c. p. 445) den Kaninchen Gaben von 100 und 400 Mg.

---

1) Aconitin. Toxicologisch-pharmacodynamische Studien. Virchow's Archiv. Bd. VII. 1854. p. 438.

2) l. c.

3) l. c.

4) Journal of the Chemical Society 1878.



Aconitin beibringen konnte, ohne mehr als leichte und schnell vorübergehende Vergiftungssymptome zu erregen. Bei Hunden wurde er bisweilen nach Gaben von 200 Mg. nur Brechen gewahr. Von einem aus den Aconitinblättern von Trommsdorf bereiteten Aconitin reichte er Hunden Gaben von 260 und 325 Mg. ohne dadurch den Tod zu verursachen.

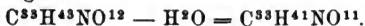
Achscharumow (a. a. o. p. 264) sah Heilung bei Kaninchen nach 15 und 30 Mg. Er sagt: „Die Dosen 0,015 — 0,030 unter die Haut werden von Kaninchen ertragen. Die Dosis 0,060 ist tödtlich.“ Eine Taube erholte sich nach einer Gabe von 15 Mg. p. os, starb durch 10 Mg. subcutan in 30 Minuten. Am Schlusse seiner Abhandlung (p. 282) sagt A.: „Das kleine Thier, das Kaninchen, bleibt unbeschädigt von 0,010 unter die Haut und 0,100 in den Magen, also konnten wohl diese Dosen einem erwachsenen Menschen gereicht werden“, u. s. w. Leider erwähnt A. dabei nicht, auf welches der drei von ihm gebrauchten Präparate dies sich bezieht. Sein Stillschweigen über die Verschiedenheit der Wirkung und die Bemerkung: „Alles hier Geschriebene bezieht sich nur auf das deutsche Aconitin“, ist wohl ein Beweis, dass er die drei Präparate nicht als verschieden betrachtet. Gestützt auf unsere Experimente nun dürften wir die hier erwähnte Conclusion von A. höchstens zugeben für das Präparat von Trommsdorf (Friedländer), nicht aber für das von Merck. Die Möglichkeit besteht aber, dass auch die zu verschiedenen Zeiten von demselben Fabrikanten gelieferten Präparate eine verschiedenartige Wirkung haben und also das von frühern Untersuchern gebrauchte Merck'sche Präparat weniger wirksam war, als das von uns unter seinem Namen benutzte.

Sehr wichtig würde es zur Erklärung jener grossen Unstetigkeit der Wirkung sein, dem Unterschied der chemischen Zusammensetzung für alle jene Handelssorten nachzugehen.

Durch die Untersuchungen von Wright and Luff hat sich erwiesen, dass in den Knollen des *Aconitum Napellus* ausser Aconitin noch zwei andere Stoffe enthalten sind, das unwirksame bittere Picroaconitin ( $C^{31}H^{46}NO^{10}$ ) und einen dritten noch nicht näher untersuchten Stoff. In Folge der mehr oder weniger sorgfältigen Bereitung, des verschiedenartigen Wachsbodens der Knollen u. s. w. können also die im Handel unter demselben Namen vorkommenden Präparate Mischungen sein, die des giftigen Aconi-

tins mehr oder weniger enthalten. Bekanntlich schmecken etliche Handelspräparate sehr bitter, während bei andern Präparaten der bittere Geschmack gegen einen sehr scharfen zurücksteht.

Weiter ist von Wright and Luff dargethan, dass Aconitin unter bestimmten Umständen Wasser abgeben kann und dabei in Apoaconitin übergeht.



Aconitin

Apoaconitin

dass es sich unter andern Umständen in Benzoëssäure und eine neue Basis Aconin zersetzt.



Aconitin

Benzoëssäure

Aconin.

Die Möglichkeit besteht also auch, dass in Folge der Bereitung im Handelspräparate mehr oder weniger von diesen Zersetzungsproducten (Apoaconitin und Aconin) vorkommen, die sofern mir bekannt ist, noch nicht physiologisch untersucht sind. Der Zweck unserer Untersuchung und die Zeit, welche darauf verwendet werden könnte, schlossen selbstverständlich diese Richtung aus; es war uns — vorläufig wenigstens — nur zu thun um die Beantwortung der Frage, wie sich die verschiedenen Handelssorten hinsichtlich ihrer Wirkung verhalten.

## Beitrag zur Kenntniss der Zusammensetzung der Steinkohle.

Von Otto Helm, Danzig.

Band 213, S. 507 dieser Zeitschrift machte ich bereits bei Gelegenheit meiner Untersuchungen über den Schwefelgehalt des Asphalts und anderer Retinalithe darauf aufmerksam, dass auch in der Steinkohle neben dem an Eisen gebundenen Schwefel Schwefel vorhanden sein müsse, welcher mit der organischen Substanz der Kohle selbst in Verbindung getreten ist. Ich folgerte solches aus dem Umstande, dass Steinkohle, in einem geschlossenen Gefässe mit eingesenktem Thermometer erhitzt, schwefelhaltige sowohl gasförmige, wie auch flüssige Producte abgibt und zwar bei einer Temperatur, welche weit unter der liegt, bei welcher regulinischer Schwefel verdampft, resp. zweifach Schwefeleisen sich zersetzt.

Ich habe nach dieser Zeit nun mehrere Versuche angestellt, um eine exacte Methode ausfindig zu machen, welche die Quantität dieses Schwefels von der des an Eisen gebundenen und des als schwefelsaures Salz in der Steinkohle enthaltenen feststellt. Ich suchte zunächst durch Lösungsmittel (Alkohol, Aether, Benzin, alkoholische Kalilösung u. a.) meinen Zweck zu erreichen. Wenn ich diese Lösungen, welche frei von Schwefelsäure waren, abdunstete und die geringe Menge des Rückstandes mit Oxydationsmitteln behandelte, so erhielt ich zwar gewöhnlich eine kleine Ausbeute an Schwefelsäure, welche aus dem organisch gebundenen Schwefel entstanden war, doch war dieselbe so unbedeutend, dass sie gegenüber der grossen Menge Steinkohle, die ich in Arbeit nahm, kaum in Betracht kommen konnte. Ich schlug dann den entgegengesetzten Weg ein und behandelte die fein zertheilte Steinkohle mit Chlorwasserstoffsäure, um dadurch das Schwefeleisen und die schwefelsauren Salze in Lösung, dagegen den an organische Substanz gebundenen Schwefel im Rückstande zu erhalten. Die Procedur gelang aber auch auf diesem Wege nicht, weil das zweifach Schwefeleisen nicht vollständig in Lösung übergeht, auch dem Einwande nicht begegnet werden kann, dass sich bei seiner Lösung Schwefel abscheidet. Es blieb also nichts weiter übrig, als die directe chemische Analyse und quantitative Feststellung, um an der Hand der erhaltenen Zahlen den Ueberschuss des Schwefels gegenüber den dabei in Betracht kommenden andern Bestandtheilen der Steinkohle herauszurechnen.

Ich wählte zu meinen Untersuchungen zwei englische Steinkohlen, eine aus Newcastle gekommen und eine gute Gaskohle, Levenson wallsend. Die Newcastler Kohle ergab einen Aschengehalt von 3,70 Proc. mit 0,155 Theilen Eisenoxyd und 0,105 Theilen Schwefelsäure. Der volle Schwefelgehalt der Kohle betrug 0,538 Procent. Ich ermittelte den letzteren, indem ich die feinertheilte Kohle längere Zeit mit starker Salpetersäure und chlorsaurem Kali behandelte; die dadurch erhaltene schwarze breiartige Masse übersättigte ich dann mit kohlensaurem Natron, dunstete ab und verbrannte unter möglichster Vermeidung des Abzugs fester Producte; schliesslich glühte ich den Rückstand bis zur vollen Zersetzung aus, löste und säuerte mit Chlorwasserstoffsäure an und fällte mit Chlorbarium.

Die Leversonkohle gab unter denselben Umständen 1,28 Proc. Asche, in welcher 0,068 Theile Eisenoxyd und 0,033 Theile Schwefelsäure enthalten waren. Der volle Schwefelgehalt der Kohle betrug 0,885 Procent.

Es ist aus diesen Zahlen ersichtlich und herauszurechnen, dass selbst dann, wenn der volle Eisengehalt in der Kohle als zweifach Schwefeleisen vorhanden ist und die in der Asche enthaltene Schwefelsäure als Schwefel in Anrechnung kommt, doch immer noch ein Ueberschuss von Schwefel besteht, welcher als an organische Materien gebunden in Anrechnung kommen muss.

Eine solche Rechnung ergibt, dass in der Newcastlekohle ein Gehalt von 0,372 Procent organisch gebundenem Schwefel neben 0,232 Procent zweifach Schwefeleisen und 0,105 Procent Schwefelsäure enthalten ist, in der Leverson wallsend-Kohle ein Gehalt von 0,818 Procent organisch gebundenem Schwefel neben 0,102 Proc. zweifach Schwefeleisen und 0,033 Procent Schwefelsäure.

## Ueber die Prüfungsmethoden des Jodkaliums.

Vergleichende Untersuchungen zum Zwecke ihrer Anwendbarkeit bei Apotheken-Revisionen.

Von Schneider in Sprottau.

Die Veröffentlichung von Kaspar „über die Prüfung des käuflichen Jodkaliums“ (Ch. Ctblt. 36. 570) gab mir Veranlassung zur Vornahme einer Vergleichung der zur quantitativen Prüfung des Jodkaliums gebräuchlichsten Methoden: zunächst der auf demselben Princip beruhenden von Marozeau, Personne, Kaspar, und einer die Personne'sche und Kaspar'sche combinirenden Methode einerseits, andererseits der Fresenius'schen<sup>1</sup> Destillationsmethode, und der gewichtsanalytischen Bestimmung des Jodgehaltes als Jodsilber.

Die Methode von Marozeau, welche Duflos (Ch. Apoth. B. S. 513) empfiehlt, ist auf dem Princip der Bildung des Doppelsalzes ( $KJ, HgJ^2$ ) Jodquecksilber-Jodkalium, in ganz gleicher Weise

1) Ursprünglich von Duflos (S. Fresenius quant. Anal. S. 485) unter Anwendung von Eisenchlorid angegeben.

wie die Methoden von Personne und Kaspar und deren Combination begründet. — Dieselbe schreibt vor, 0,5 von dem fein zerriebenen trockenen Jodkalium in 30 g. Wassers in einem Kölbehen aufzulösen (im Verhältniss von 1 : 60), und dazu unter fortwährendem Schütteln eine Auflösung von 0,2<sup>1</sup> Quecksilberchlorid in 50 g. Wassers (im Verhältniss von 1 : 250) allmählich zuzusetzen. Die Anfangs entstehende röthlichweisse Trübung muss bis zuletzt beim Umschütteln wieder vollständig verschwinden. Verschwindet zu irgend einem Zeitpunkt, noch bevor alle Quecksilberchloridlösung zugesetzt worden, auch nach längerem Schütteln die Trübung nicht vollständig, so ist dem Jodkalium ein fremdes Salz beigemischt, und zwar um so mehr davon, je früher die dauernde Trübung eintritt. Duflos weist ebenda (al. 3 Z. 21) besonders darauf hin, dass es nothwendig sei, beide Lösungen genau in der vorgeschriebenen Verdünnung zu bereiten, da in concentrirterer Lösung eine jodquecksilberreichere Verbindung existiren könne.

In Rücksicht auf diese Verhältnisse glaubte ich um so sicherer eine übertriebene Strenge bei der Untersuchung des Jodkaliums zu vermeiden, wenn ich mich zur Bestimmung des Jodkalium-Gehaltes im käuflichen Jodkalium der von Personne (E. Jakobsen cf. techn. Repert. I, 275) angegebenen Methode bediente, welche 3,324 Jodkalium auf 100 C.C. und 1,355 Quecksilberchlorid auf 100 C.C. zu lösen vorschreibt. Das Lösungsverhältniss des Jodkaliums ist hier 1 : 30, also doppelt so concentrirt, das der Quecksilberchloridlösung 1 : 76, also  $3\frac{1}{3}$  mal concentrirter als bei Marozeau (1 : 60 und 1 : 250). — Kommen beide Lösungen bei Ausführung der Marozeau'schen Methode zusammen, so erfolgt dies in einem Verhältniss von 1 : 115; bei Ausführung der Personne'schen Methode im Verhältnisse von 1 : 53. Die Reactionsflüssigkeit ist demnach bei Personne um mehr als das Doppelte concentrirter als bei Marozeau, müsste also in Folge hiervon weniger strenge Resultate ergeben als erstere.

Kaspar lässt 2,71 Quecksilberchlorid auf 100 C.C. lösen (so dass 1 C.C. dieser Lösung 0,06643 Jodkaliums entspricht). Die Quecksilberchloridlösung ist demnach doppelt so concentrirt als bei Personne, und vierfach so concentrirt als bei Marozeau.

---

1) Nach stöchiom. Verh. müssten 2,03 Quecksilberchlorid genommen werden.

Da Kaspar ferner vorschreibt, 10,0 g. Jodkalium auf 50 C.C. — also im Verhältniss von 1 : 5 — zu lösen, so ist die Jodkalium-Lösung sechsfach concentrirter als bei Personne, und zwölf-fach concentrirter als bei Marozeau. Die Reactionsflüssigkeiten treten hier demnach in dem Verhältnisse von 1 : 21,5, also mehr als fünffach so concentrirt als bei Marozeau und mehr als doppelt so concentrirt als bei Personne zusammen.

Aus der am Schlusse folgenden Tabelle ist eine recht gute Uebereinstimmung der Resultate nach Kaspar mit den nach der sehr genauen Fresenius'schen Destillations-Methode gewonnenen Zahlen ersichtlich, und diese Methode von allen hier aufgeführten Quecksilberchlorid-Methoden die genaueste. Selbst die Combination der Kaspar-Personne'schen Methode (ich verwendete die Kaspar'sche Jodkaliumlösung und die halb so starke Personne'sche Quecksilberchloridlösung; es traten also die Reactionsflüssigkeiten in einem Verdünnungsgrade von 1 : 40,5 zusammen) ergibt fast ausnahmslos in allen Positionen höhere Zahlen als die von Personne.

Hiermit im Einklange steht, dass sich die nach Marozeau gewonnenen Zahlen im Vergleich mit den Personne'schen nur wenig niedriger stellen, während bei der grossen Differenz der Concentration auch ein weit grösserer Abstand dieser Zahlenreihen erwartet werden müsste.

Die Fresenius'sche Methode wurde folgendermaassen ausgeführt:

Ich verwendete 0,3 des qu. Jodkaliums, spülte dasselbe in ein mit tubulirtem Glasstopfen versehenes Kölbchen, setzte einige Gramme verdünnter Schwefelsäure, zuletzt 5,0 g. reinen Eisen-Alauns hinzu, und fing das überdestillirende Jod in einer Lösung von 1,0 g. Jodkalium in 30,0 g. destillirten Wassers in einem gekühlten Kölbchen auf. Die Lösung wurde mit unterschwefelig-saurem Natron titirt unter Beobachtung der von Fresenius (Quant. Anal. S. 489) angeführten Methode. Die gefundenen Zahlen sind sämtlich Mittel aus (sehr nahe übereinstimmenden) Parallelbestimmungen.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des Jodgehaltes im Jodkalium als Jodsilber geschah unter gleichmässiger Innehaltung der von Duflos (Ch. Apoth. B. S. 513) vorgeschriebenen Methode, und ergibt fast überall höhere Ziffern als die übrigen in Anwendung gekommenen Bestimmungsweisen.

Zum Zwecke der Prüfung auf einen Gehalt an Jodsäure wurde eine concentrirte Auflösung des qu. Jodkaliums vor dem Zusatz der verdünnten Schwefelsäure mit einigen Tropfen einer concentrirten Auflösung von doppelkohlensaurem Kali gemischt, um die unvermeidliche Zersetzung der Jodwasserstoffsäure zu verhindern, welche auch beim reinsten Jodkalium eintritt.

Die Prüfung auf einen Gehalt an Jodnatrium geschah folgendermaassen: Etwa 1 g. des qu. Jodkaliums wurde mit Salpetersäure übergossen, und zur Trockne verdunstet. Die rückständige Salzmasse feingerieben, mit Spiritus dilutus extrahirt, filtrirt, zur Trockne verdunstet, und auf der Oese des Platindrahtes in der Bunsen'schen Flamme geprüft.

Aus der nachfolgenden Zusammenstellung ist mit Sicherheit zu entnehmen, dass die Bestimmungen mittelst der Quecksilberchlorid-Methode um so genauer ausfallen, je grösser die Concentration der Reactionsflüssigkeit ist.

Falls Seitens der Pharmacopöe eine Methode der Gehaltsbestimmung des Jodkaliums Aufnahme finden sollte, welche bei Apotheken-Revisionen leicht anwendbar wäre, — und ich möchte dies als sehr wünschenswerth bezeichnen — so verdient hierzu ihrer grossen Einfachheit wegen die von Kaspar ganz besonders empfohlen zu werden. — Es ist jedoch vor ihrer Anwendung die Prüfung des qu. Jodkaliums auf einen Gehalt an Jodnatrium unerlässlich.

Das aus nebenstehender Tabelle sich ergebende Bild erlaubt jedoch noch weitere Schlüsse.

Die Qualität der aus Frankreich stammenden Jodkalium-Proben ist eine sehr geringwerthige, in zwei Proben kaum gleichwerthig einem absichtlich zu diesem Vergleiche durch directe Verdampfung der letzten bei Selbstdarstellung des Jodkaliums restirenden Mutterlaugen von mir erhaltenen rohen Jodkaliums. (S. Tab. No. 19). Dieselbe entspricht in keiner Weise den von der Pharm. german. gestellten Anforderungen.

Die Beschaffenheit der vier amerikanischen Proben ist nur in einer (aus Philadelphia stammenden) vorschriftsmässig, während die übrigen theils erhebliche, theils kleinere Mängel haben. Sie waren fast alle, ebenso wie die französischen, durch grössere oder geringere Spuren von Eisen verunreinigt; am stärksten die eng-

Methoden.				Bemerkungen.							
Feucht	Jod- säure	Kohlen- säure	Jod- Natrium	Maro- zeau 1 : 115	Per- sonne Kaspar 1 : 5	Per- sonne Kaspar 1 : 40,5	Kaspar 1 : 21,5	Fresenius	Jodsilber		
1. 1,500	reichlich	reichlich	sehr reichl.	71,000	?	74,733	?	75,596	81,473	enthält 2,8 % Eisen.	
2. 1,000	reichlich	reichlich	reichlich	81,400	82,00	84,698	85,694	87,243	88,686		
3. 0,400	frei	frei	Spur	92,000	92,000	93,444	94,949	96,032	97,951		
4. 2,000	frei	frei	sehr reichl.	91,400	93,000	95,990	95,987	96,751	97,173	war vollständig frei von Chlor.	
5. 1,800	reichlich	reichlich	reichlich	83,200	86,000	89,187	89,348	90,159	90,950		
6. 1,300	reichlich	reichlich	sehr reichl.	90,400	90,000	93,000	94,330	93,983	94,912		
7. 1,000	frei	frei	kleine Spur	94,000	94,500	95,990	97,984	98,127	98,127	enthält 2,8 % Eisen.	
8. 0,400	frei	frei	frei	94,000	95,000	94,987	97,984	98,983	99,154		
9. 0,600	nicht frei	frei	vorhanden	93,600	94,500	98,316	97,984	98,559	98,942		
10. 0,400	nicht frei	frei	frei	92,000	94,000	94,660	98,306	98,983	99,720	war vollständig frei von Chlor.	
11. 0,349	frei	frei	frei	92,000	94,000	95,659	?	95,966	97,083		
12. 0,200	frei	frei	frei	94,000	?	?	?	97,400	99,210		
13. 0,325	frei	frei	frei	?	?	?	?	98,460	?	war vollständig frei von Chlor.	
14. 0,066	frei	frei	frei	94,000	95,000	97,984	98,608	98,880	99,366		
15. 0,066	frei	frei	frei	94,000	95,000	97,984	98,648	98,885	98,375		
16. 0,400	frei	frei	frei	94,000	95,000	97,984	98,306	98,600	99,154	war vollständig frei von Chlor.	
17. 0,500	frei	frei	frei	94,000	94,000	98,316	?	99,193	99,507		
18.* 0,103	frei	frei	frei	94,000	96,000	97,319	98,980	99,897	99,295		
19. 0,000	frei	reich	reichlich	78,000	?	80,876	?	82,833	82,463		
Frank- reich.											
England.											
Amerika.											
Deutschland.											

\*) No. 18 ist von mir als Nebenproduct bei Darstellung von Jodoform erhalten.



lische, welche 4 % Eisenoxyd, entsprechend 2,8 % metallischem Eisen, ergab.

Dagegen ist die Qualität der 10 einheimischen (von denen vier aus einer der grössten chemischen Fabriken Berlins stammen) in ihrer überwiegenden Mehrzahl eine nicht nur vorschriftsmässige, sondern sogar eine ganz aussergewöhnlich reine und vorzügliche.

Ein ferneres zollfreies Eindringen solcher für die Arzneikunde hoch wichtiger, unter genau derselben Bezeichnung wie unsere reinsten einheimischen Präparate, in ihrer Qualität aber so bedeutend hinter der in Deutschland dargestellten Präparate zurückbleibender, aus diesem Grunde natürlich viel billigerer, für die Arzneiwissenschaft jedoch unbrauchbarer, für die Technik geringwerthiger Fabrikate, erscheint daher nicht bloss für die Ausübung der Therapie unheilbringend, sondern auch für die Technik und das Gedeihen einer guten deutschen Fabrikation im höchsten Grade nachtheilig.

## Lösungsmittel für Jodoform.

Von Dr. Vulpius in Heidelberg.

Ueber diesen Gegenstand sind auf pag. 242 u. f. des 14. Bandes des Archivs vom Jahr 1879 einige Mittheilungen gemacht worden. Inzwischen hat die Anwendung des Jodoforms eine immer weitere Ausdehnung und Bedeutung gewonnen. Der Wunsch, eine grössere Anzahl und womöglich bessere Lösungsmittel für diesen Körper kennen zu lernen, hat dadurch an Intensität zugenommen. Er war die Veranlassung zu Versuchen mit ätherischen Oelen und einigen anderen Kohlenwasserstoffen. Hiernach vermag bei gewöhnlicher Temperatur zu lösen:

Aether Petrolei . . . . .	1	Procent Jodoform.
Benzin . . . . .	1,5	- -
Oleum Terebinthinae . . . . .	4	- -
Oleum Lavandulae . . . . .	7	- -
Oleum Caryophyllorum . . . . .	8	- -

Oleum Foeniculi . . .	9	Procent	Jodoform.
Oleum Citri . . . .	9	-	-
Oleum Rosmarini . .	9	-	-
Oleum Cassiae Cinam. .	14	-	-
Oleum Carvi . . . .	16	-	-

Zunächst fällt hier der grosse Unterschied in der Lösungskraft in die Augen, da hierin einzelne Oele andere um das Vierfache übertreffen. Sodann gewinnt es den Anschein, als ob gewisse Beziehungen existirten zwischen Lösungsfähigkeit und Sauerstoffgehalt in dem Sinne, dass erstere mit letzterem steigt. Noch sei bemerkt, dass die Jodoformlösung in Benzin und Petroläther sich bald rosa färbt. Ebenso nimmt eine fünfprocentige Lösung von Jodoform in Chloroform rasch eine dunkelrothe Farbe an, sodass hier wohl an eine eingreifende chemische Reaction zwischen beiden Verbindungen wird gedacht werden müssen, obwohl eine solche a priori zwischen Trichlormethan und Trijodmethan kaum zu erwarten stand.

Ueber ein mechanisches Gemenge von feinertheiltem Jodoform mit Gelatine und Glycerin, welches in der Form cylindrischer elastischer Stäbchen zur Einführung in Wundkanäle bestimmt ist, wurde vor einiger Zeit an anderer Stelle das Wesentlichste veröffentlicht. Das Verlangen nach jodoformreicheren Stiften hat zu einer kleinen Abänderung der Vorschrift geführt. Jetzt bereiten wir 50procentige Jodoformstifte in der Weise, dass 15 g. feinste Gelatine in 50 g. Wasser und 7,5 Glycerin im Dampfbade gelöst, die Lösung bis auf 54 g. eingedampft und dann mit 27 g. alkoholisirten Jodoforms durch Rühren innig gemengt wird, worauf man den Brei in eine mässig erwärmte Höllensteinform ausgiesst. Sofort nach dem Guss wird die Form in Eiswasser gestellt, um rasches Erstarren herbeizuführen und dadurch einer Senkung des schweren Jodoformpulvers vorzubeugen. Die erstarrten Cylinder werden schliesslich im Trockenschrank auf zwei Drittel ihres Gewichtes eingetrocknet.

## Ueber das specifische Gewicht von zu subcutanem Gebrauch verwendeten Medicamenten.

Von Dr. Carl Arnold in Hannover.

Im deutschen Medicinalkalender für 1882 befindet sich eine vom Herausgeber desselben verfasste Abhandlung über procentige Arzneimischungen, die mich zu nachstehender Untersuchung veranlasste, und aus der ich Folgendes hervorhebe.

Im Allgemeinen versteht man unter procentigen Arzneimischungen solche, welche in 100 Theilen eine gewisse Menge eines Arzneimittels, der Basis, enthalten. Die Formel für eine solche Mischung aus 2 Stoffen x und y ist:

$$\frac{1}{100} x + \frac{99}{100} y, \frac{2}{100} x + \frac{98}{100} y \text{ etc.},$$

der Sprachgebrauch lässt jedoch auch zu

$$1 x + 100 y, 2 x + 100 y \text{ etc.}$$

Wenn auch vielen Aerzten bei ihren Verordnungen das wahre Procent, die erste Formel, vorschweben mag — thatsächlich begegnet man bei solchen in Gewichtsmengen unter 100 g. wenigstens fast nur der zweiten Formel. Im Allgemeinen aber verordnet der Arzt zur Zeit die Einzelgaben flüssiger Arzneien, die nach dem Gewichte bereitet sind, nach dem Maasse, d. h. Tropfenweise, Kaffee-, Esslöffelweise etc., also genau genommen in beinahe uncontrollirbarer Form, wenn man die Verschiedenheit der Tropfen und Löffel ins Auge fasst. Kommt aber schon bei innerlich zu nehmenden Arzneien der Unterschied zwischen Gewichts- und Volummenge in Betracht, so gewinnt dieses Verhältniss eine um so höhere Bedeutung bei denjenigen Arzneimischungen, welche zu Einspritzungen unter die Haut dienen sollen. Hier tritt die Verschiedenheit zwischen der nach dem Gewichte hergestellten und dem Maasse nach verbrauchten Flüssigkeit um so stärker hervor, als die bei der Mischung zweier Flüssigkeiten entstehende Aenderung des spec. Gewichtes und die bei der Lösung eines festen Arzneimittels in der Regel mit Verminderung des Volumens einhergehende Verdichtung sich bemerklich macht.

Ueber diese Verhältnisse zumal bei den bekanntesten und am meisten gebrauchten Injectionsflüssigkeiten fehlen nähere Angaben fast gänzlich.

Die in Grammen gewogene Flüssigkeit von unbekannten Volumen wird mit der Spritze dem Körper einverleibt. Die Spritze

fasst aber bei bestimmter Temperatur nur von destillirtem Wasser von 1,0 spec. Gew. die gleiche Gewichts- und Maassmenge Wasser.

Je concentrirter eine dem Gewichte nach hergestellte Mischung von Flüssigkeiten oder eine Lösung ist und je mehr ihr spec. Gew. von 1,0 sich entfernt, um so mehr wird im Allgemeinen die Verschiedenheit zwischen Gewicht und Volumen, zwischen der Zahl der Gramme und der Zahl der Cubikcentimeter betragen.

Gewissenhafte Aerzte müssen daher die nach dem Gewicht bereitete Injectionsflüssigkeit nach dem Rauminhalte ihrer Spritzen messen, d. h. sehen, wie viele Füllungen der Spritze eine von ihnen verschriebene Injectionsflüssigkeit gibt, und darnach die Einzelgabe einer Einspritzung berechnen.

Wer sich nicht in dieser Weise helfen will, muss verlangen, dass seine Einspritzungsflüssigkeit wie die Normal- oder Maassflüssigkeit für die Volumetrie hergestellt, d. h. nicht gewogen, sondern durch Messung wie bei der Maass-Analyse bereitet werde, — eine Arbeit, welche allerdings zur Zeit noch gegen die Bestimmungen der Pharmacopöe verstösst, und in den verschiedenen Landes-Arznexitaxen nicht vorgesehen ist.

Waldenburg und Simon sagen in ihrer Arzneiverordnungs-Lehre 8. Aufl. pag. 87. „Sehr richtig ist eine genaue Dosirung der zu injicirenden Flüssigkeit. Hierzu gehört zunächst eine Kenntniss des Rauminhalts der in Gebrauch gezogenen Spritze. Die verschiedenen Spritzen variiren in dieser Beziehung innerhalb gewisser Grenzen, und es ist desshalb nothwendig, dass jeder Arzt den Inhalt seiner Spritze, bevor er dieselbe in Gebrauch zieht, genau abwägt.“ Man nimmt diese Calibrirung am besten mit destillirtem Wasser von Zimmertemperatur vor, da die Lösung doch meist in der Umgebung des Patienten aufbewahrt wird. Ich habe nun die gebräuchlichsten zu subcutaner Injection verwendeten Medicamente, die von Waldenburg und Simon vorgeschriebene Dosirung als Ausgangspunkt nehmend, einer Bestimmung ihres spec. Gew. unterworfen. Die Bestimmungen wurden bei 20° C. in einem mit genauem Thermometer versehenen Piknometer, sämtliche Wägungen auf einer feinen chemischen Waage vorgenommen. Die als Basis dienenden Medicamente kamen lufttrocken und nach der Pharmacopöe auf ihre Reinheit geprüft in Anwendung. Die Lösungen wurden meist nach der gebräuchlicheren Formel  $1\ x + 100\ y$

dargestellt; es ist ja auch die Differenz der spec. Gew. von Lösungen der Formel  $1x + 100y$  und  $\frac{1}{100}x + \frac{99}{100}y$  eine ganz verschwindende.

Lösungen nach der Formel  $1x + 100y = 1\%$ ,  $2x + 100y = 2\%$  etc.

	Morphium aceti- cum.	Morphium muriati- cum.	Atropi- num sulfuri- cum.	Aconi- tinum.	Apo- morphi- num muriati- cum.	Strych- ninum nitri- cum.	Veratri- num.	Hydrar- gyrum bichlo- ratum.	Pilocar- pinum muriati- cum.	
5 %	—	—		1,0 Aconitin gelöst in 100,0 g. Wasser worin 9 Tropf. Chlor- wasserstoffsäure.			0,5 Veratrinum ge- löst in 50,0 g. Spiri- tus dilutus v. 0,90 sp. G. u. 50,0 g. Wasser.	1,0417		
4 %	1,0098	1,0108						1,0325		
3 %	1,0075	1,0080						1,0245		
2 %	1,0050	1,0054						1,0163		
1,5 %	—	—	1,0039					—		
1,2 %	—	—	1,0029					—		
1,0 %	1,0027	1,0029	1,0025		1,0028	1,0027		1,0081	1,0019	
0,5 %	1,0013	1,0016	1,0014		1,0012	1,0015	1,0014	0,9572	1,0039	1,0010
0,25 %	1,0007	1,0009	1,0006		1,0006	—	1,0005	0,9525	1,0020	1,0005
0,125 %	1,0004	1,0005	1,0002		—	—	—	—	1,0010	—
Chlo- ralhy- drat	Wasser	sp. G.	Jod- kalium	Wasser	sp. G.	Chini- num sulfu- ricum	Wasser	Schwe- felsäure	sp. G.	
50,0 g.	50,0	= 1,2773	15,0 g.	30,0	= 1,3147					
40,0 -	60,0	= 1,2125	14,0 -	31,0	= 1,2823					
30,0 -	70,0	= 1,1525	13,0 -	32,0	= 1,2588	3,0 g.	30,0	15 Tr.	= 1,0336	
20,0 -	80,0	= 1,0980	12,0 -	33,0	= 1,2331	2,0 -	30,0	10 -	= 1,0238	
15,0 -	85,0	= 1,0707	10,0 -	35,0	= 1,1880	1,0 -	30,0	5 -	= 1,0123	
			6,0 -	39,0	= 1,1065	0,50 -	30,0	3 -	= 1,0068	
			3,0 -	42,0	= 1,0510	0,25 -	30,0	1,5 -	= 1,0038.	

Wie aus vorstehender Tabelle zu ersehen, ist bei den heroischen Mitteln, selbst bei einer Dosirung wie sie zur subcutanen Injection nur in Ausnahmefällen zur Anwendung kommt, der Unterschied zwischen dem Volum und dem absoluten Gewichte ein so verschwindender, dass es in der Praxis vernachlässigt werden kann. Wenn von einer 4 % Morphinlösung ein C.C. injicirt wird, so beträgt das Gewicht desselben 1,010 g. während der Patient bei Lösungen unserer Formel 1,04 g. erhalten sollte. Nehmen wir eine nach der Formel  $\frac{4}{100}x + \frac{96}{100}y$  bereiteten Morphinlösung, so erhöht sich das spec. Gew. von 1,0108 auf 1,0110, der Patient erhält statt 1 C.C. = 1 g. — 1,011 g. =  $\frac{11}{1000}$  mehr. Es sind

dies Differenzen, wie sie schon bei der Bereitung der Lösung stattfinden, da die zulässige Fehlergrenze bei den für Apotheken vorgeschriebenen Gewichten und Wagen viel grösser ist. Es unterliegt also keinem Bedenken, bei den Lösungen der Alkaloïde den Cubikcentimeter = 1 g. anzunehmen. Bei Lösungen anderer zu subcutanem Gebrauche verwendeter Stoffe lässt sich durch einfache Rechnung aus dem gegebenen specifischen Gewichte das nöthige Volum ableiten. Eine Lösung von 5,0 g. Jodkalium in 10,0 g. Wasser hat das spec. Gew. 1,3147, die 15,0 g. wiegende Lösung nimmt daher ein Volum ein von

$$1,3147 \text{ g.} : 15,0 \text{ g.} = 1 \text{ C.C.} : x \text{ C.C.}$$

$x = 11,48 \text{ C.C.}$ , woraus folgt, dass noch zugefügt werden müssen 3,52 C.C. oder Gramme destillirtes Wasser, um eine Lösung

zu erhalten, die in 15,00 C.C. — 5,0 g. Jodkalium enthält. Nennen wir  $p$  das Gesamtgewicht der in der Tabelle für das betreffende spec. Gew. angeführten Bestandtheile der Injection,  $d$  das spec. Gew. der Injectionsflüssigkeit,  $V$  die Zahl der gewünschten Ccm., auf welche die Lösung gebracht werden soll, so erhalten wir das zuzusetzende Wasser  $X$  nach der Formel:

$$V - \frac{p}{d} = X. \text{ Nach obigem Beispiel, wo wir in 15 Ccm.}$$

der Lösung 5,0 g. Jodkalium verlangen, ist also der Lösung von 5,0 g. Jodkalium in 10,0 g. Wasser noch zuzusetzen:

$$15 - \frac{15}{1,3147} = 3,52 \text{ g. Wasser. Es wäre demnach zu ver-}$$

ordnen. „Rp. g. 5,0 Kalii jodati solve in 13,50 g. Aqua destillata.“ Für den viel beschäftigten Arzt empfiehlt sich aber jedenfalls als kürzester Weg, dem Apotheker das gewünschte Volum der Injectionsflüssigkeit vorzuschreiben, unbekümmert darum, dass die Pharmacopöe das Messen von Flüssigkeiten nicht gestattet.

## Blehbüchsen von Zink zum Aufbewahren von Vegetabilien.

Von Hofrath Dr. J. Nessler in Carlsruhe.

Die durch Oxydation grau gewordene Oberfläche des Zinkbleches widersteht bekanntlich der Luft sehr gut. Auch die mit

Vegetabilien mehr oder weniger angefüllten Blechbüchsen verändern sich im Allgemeinen auf ihrer innern Wand nicht oder nicht erheblich. Es giebt hiervon indess Ausnahmen; ich habe schon wiederholt bei Apotheken-Visitationen, bald grössere, bald kleinere Stellen an den inneren Wandungen solcher Blechbüchsen gefunden, welche mit einem leicht abreibbaren Pulver von kohlensaurem Zinkoxyd bedeckt waren. Woher es kommt, dass das Zink an einzelnen Stellen in diese Verbindung übergeht, kann ich nicht beurtheilen. Jedenfalls dürfte es zweckmässig sein, zu genanntem Zweck nur Büchsen von Weissblech zu verwenden, oder da, wo bereits solche von Zink bestehen, dieselben innen sorgfältig reinigen und mit einem guten Lack anstreichen zu lassen, da sonst kohlen-saures Zinkoxyd den Pflanzentheilen beigemischt werden könnte.

---

## B. Monatsbericht.

---

**Chinolin.** — Eines der höchsten Ziele, die sich die moderne Chemie gesteckt hat, ist bekanntlich die künstliche Darstellung des Chinins. Nun ist dies Ziel zwar bis heute noch nicht erreicht, man hat aber inzwischen einen Körper entdeckt, der berufen zu sein scheint, ein volles Ersatzmittel des Chinins zu werden, weil er diesem ganz analoge antipyretische und antiseptische Eigenschaften besitzt und doch wesentlich billiger ist. Im Chinolin haben wir einen für die Technik, insbesondere aber für die Medicin höchst wichtigen, zukunftsreichen Körper vor uns.

Das Chinolin ist ein Bestandtheil des Steinkohlentheer-, so wie des Dippel'schen Thieröls, woraus es von Runge im Jahre 1834 zuerst abgeschieden und von ihm Leucolin genannt wurde. Acht Jahre später gewann Gerhard durch Destillation von Chinin und Cinchonin mit Alkalien eine flüssige basische Verbindung, die er als Chinolin (Quinoleine) bezeichnete, aber erst in jüngster Zeit wurde das Chinolin auf drei verschiedene Arten, von Königs, A. Baeyer und H. Skraup synthetisch dargestellt. Des letzteren Verfahren — Erhitzen eines Gemisches von Anilin, Nitrobenzol und Glycerin mit Schwefelsäure — ist das für die Praxis wichtigste geworden; es werden jetzt bereits von mehreren Fabriken Chinolin und Chinolinsalze dargestellt, Hofmann & Schötensack in Ludwigshafen waren aber die Ersten, die sich mit der fabrikmässi-

gen Darstellung der neuen Körper befassten und man konnte dieselben in ziemlich grossen Quantitäten schon auf der Ausstellung in Heidelberg sehen.

Das Chinolin ist eine ölige, bewegliche, stark lichtbrechende Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Bittermandelöl erinnernden Geruch, welche bei  $228^{\circ}$  C. siedet; frisch bereitet ist sie farblos, dunkelt aber leicht nach am Licht, ohne indess dabei nachweisbare chemische Veränderungen zu erleiden. Das Chinolin ist schwerer als Wasser, unlöslich darin, leicht löslich aber in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzin etc.; mit dem meisten Säuren bildet es zerfliessliche, schwer krystallisirbare Salze, von denen später noch die Rede sein wird. Seiner chemischen Natur nach ist es als eine Stickstoffbase zu bezeichnen. Von den Reactionen des Chinolins resp. der Chinolinsalze behufs Prüfung auf Reinheit oder Nachweis derselben sind die empfindlichsten folgende:

Chinolinsalz in wässriger Lösung wird durch Kalilauge milchig weiss gefällt, im Ueberschuss nur schwierig löslich.

Kohlensaures Natron fällt ebenfalls Chinolin weiss, unter Entweichen von Kohlensäure, im Ueberschuss unlöslich.

Ammoniak fällt weiss, im Ueberschuss aber ziemlich leicht löslich. Aehnlich verhält sich kohlensaures Ammon.

Jodjodkalium (7 Theile Jodkalium, 5 Theile Jod in 100 Theilen Wasser) erzeugt einen rothbraunen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag. Reactionsgrenze 1 : 25000.

Phosphormolybdänsäure (10 Theile phosphormolybdänsaures Natron in 100 Theilen Wasser und Zusatz von Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction) giebt mit Salpeter- oder Salzsäure versetzter Chinolinsalzlösung einen gelblich weissen, in Ammon leicht und farblos löslichen Niederschlag. Reactionsgrenze 1 : 25000.

Pikrinsäure (1 Theil in 100 Theile Wasser). Gelber, amorpher Niederschlag, löslich in Alkohol, schwieriger in Salzsäure, leicht mit röthlichgelber Farbe in Kalilauge. Reactionsgrenze 1 : 17000.

Quecksilberchlorid (5 Theile in 100 Theilen Wasser). Weiss, flockiger, sich rasch setzender Niederschlag, leicht löslich in Salzsäure, schwieriger in Essigsäure. Aus verdünnter Lösung entstehen Krystallnadelchen. Reactionsgrenze 1 : 5000.

Kaliumquecksilberjodid (5 Theile Jodkalium, 1,4 Theile Quecksilberchlorid in 100 Theilen Wasser). Gelblich weisser, amorpher Niederschlag, der sich auf Zusatz von Salzsäure in zarte, bernsteingelbe Krystallnadeln verwandelt (charakteristische Reaction). Reactionsgrenze 1 : 3500.

Die innige chemische Beziehung zwischen dem Chinolin und den Chinaalkaloiden legte es nahe, die antipyretischen und antiseptischen Wirkungen des Chinolins zu studiren; durch J. Donath (Ber. d. d. chem. Ges.) wurde bewiesen, dass das Chinolin



1) in die Blutbahn gebracht, die Temperatur ebenso, wenn nicht noch mehr herabsetzt, wie das Chinin;

2) in 0,2procentiger Lösung die Fäulniß leicht zersetzlicher Substanzen (Harn, Leim), die Entwicklung der Bacterien in künstlicher Nährlösung, ebenso die Milchsäuregährung verhindert, demnach ein stärkeres Antisepticum ist als salicylsaures Natron, Carbonsäure, Chinin, Borsäure, Kupfervitriol, Alkohol;

3) in 0,4procentiger Lösung die Fäulniß des Blutes vollständig hemmt und die Gerinnung der Milch in hohem Grade verzögert,

4) in 1procentiger Lösung die Gerinnungsfähigkeit des Blutes vernichtet, was dem Chinin nur auf kurze Zeit gelingt, endlich

5) Drückt das Chinolin ebenso wie das Chinin die Gerinnungstemperatur des Eiweisses herab.

Dagegen ist das Chinolin bereits entwickelten Hefezellen gegenüber unwirksam, in welchem Punkt es sich gleichfalls wie das Chinin verhält.

Das Chinolin theilt demnach die Fieber-, Fäulniß- und theilweise gährungswidrigen Eigenschaften mit dem Chinin, übertrifft sogar letzteres in mancher Hinsicht.

Das chemische und physiologische Verhalten des Chinolins liess die günstigsten Erfolge in der praktischen Medicin erhoffen, und diese Hoffnung hat nicht getäuscht. Das Chinolin als solches eignet sich, besonders da es nicht in Wasser löslich ist, nicht zum medicinischen Gebrauche, man wurde auf die Salze angewiesen. Die Mineralsäuren geben nur schwer krystallisirbare, leicht zerfliessliche Salze. Die organischen Säuren verhalten sich in dieser Hinsicht theilweise besser; Benzoësäure, Zimmtsäure etc. geben zwar keine Salze, dagegen eignen sich die Säuren, welche Phenolgruppen enthalten, gut zur Salzbildung. Salicylsäure giebt ein schön krystallisirendes Salz und borsalicylsaures Chinolin schmeckt fast genau wie Chinin. Am empfehlenswerthesten für die medicinische Praxis erscheint aber das weinsaure Chinolin, *Chinolinum tartaricum*: Dasselbe bildet seidenartig glänzende luftbeständige Krystalle, riecht schwach nach bitteren Mandeln und hat einen zwar etwas brennenden, dem Pfefferminzwasser ähnlichen, aber nicht bitteren Geschmack, wodurch es, dem Chinin gegenüber, besonders geschickt wird zur Verwendung in der Kinderpraxis. Es ist jetzt schon circa 5mal billiger als Chinin und wird voraussichtlich noch viel weiter im Preise zurückgehen.

Mit *Chinol. tartar.* behandelte Dr. Löwy (Wiener medic. Presse) 40 Fälle von Intermittens; er verabreichte es in derselben Gabe, wie Chinin, bei Erwachsenen 1 g., 3 Stunden vor dem Anfalle auf 2 bis 3mal zu nehmen, je nach der Empfindlichkeit des Magens als Pulver in Oblaten oder in Lösung und zwar 1 g. auf je 50 g.

Aq. destill. und Syrup. rubi id. mit 1 — 3 g. Aq. laurocerasi. Bei Kranken mit sehr empfindlichem Magen oder wo das Fieber bereits von längerer Dauer und die Verdauung sehr darnieder lag, liess er zur Bekämpfung des Brechreizes nach jeder Dosis einen Löffel voll Citronensaft nehmen, eventuell auch Eisstückchen etc. Bei Kindern von 4 bis 8 Jahren gab er nur die Hälfte einer vollen Gabe, stets in Lösung, jüngeren Kindern entsprechend weniger, in derselben Weise wie Chinin.

„Nach den gewonnenen Resultaten, schliesst Dr. Loewy seine Mittheilungen, lässt sich sagen, dass das Chinolinum tartaricum sich als gutes Antitypicum bewährte, welches dem Chinin an die Seite gestellt werden darf. Ich will nach den erzielten Erfolgen nicht behaupten, dass es das Chinin entbehrlich machen könnte, obwohl — wenn das Chinolin in einzelnen der aufgezählten Fälle den Erwartungen nicht vollkommen entsprach, indem die Anfälle nicht gänzlich coupirt, sondern in leichteren Paroxysmen wiederkehrten und eine grössere Menge Chinolin zur Heilung beanspruchten — dies auch bei Verabreichung von Chinin beobachtet wird. Es ist immerhin als beachtenswerthe Errungenschaft der Therapie zu betrachten, welche bisher eines verlässlicheren Surrogates des Chinins entbehrte, das in Fällen, wo das Chinin den Dienst versagt, erfolgreich angewendet werden kann.“

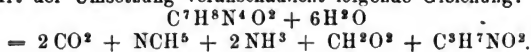
G. H.

**Beiträge zur Kenntniss des Theobromins.** — (Inaugural-Dissertation von H. Pressler). Verf. theilt seine Abhandlung über Theobromin in drei Abschnitte: a) Darstellung des Theobromins, b) Salze und c) Umsetzungsproducte desselben. — Was die Bereitung des Theobromins betrifft, so hat den Verf. weder die seither am meisten benutzte Methode von Dragendorff befriedigt, noch kann er das in jüngster Zeit von Wolfram angegebene Verfahren (auf der Fällbarkeit des Theobromins mit phosphorwolframsaurem Natron beruhend) empfehlen, weil es zwar recht reines Theobromin liefert, die Herstellungskosten aber sehr hohe sind. Man verfährt am besten folgendermaassen: Entöltes Cacaopulver wird mit der Hälfte des Gewichts Aetzkalk, der vorher mit etwas Wasser zu einem Brei angerieben wurde, gemischt und diese Masse mit 50procentigem Alkohol in einem Kolben mit Rückflusskühler gekocht; nach dem Erkalten des nahezu farblosen Filtrats scheidet sich bereits reines Theobromin aus, während der Rest nach dem Abdestilliren des Alkohols gewonnen wird. Das Theobromin hat die Formel  $C^7H^8N^4O^2$ ; durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser kann man es vollständig rein erhalten.

Von den Salzen stellt Verf. oder versuchte er darzustellen das bromwasserstoffsäure Theobromin, das chlorwasserstoffsäure Theobromin, das salzsaure Theobromin-Platinchlorid, das diesem entsprechende Goldsalz, das schwefelsäure Theobromin, das salpe-

tersaure Theobromin und das essigsäure Theobromin. Aehnlich dem Coffein erweisen sich alle Salze des Theobromin als ziemlich unbeständig, sie pflegen schon beim Auswaschen zum Theil in ihre Componenten zu zerfallen und können nur lufttrocken gemacht werden; das chlorwasserstoffsäure Theobromin z. B. verliert schon bei 100° seinen ganzen Wasser- und Säuregehalt. Abweichend vom Coffein, das nach J. Biedermann mit Schwefelsäure die am meisten constante Verbindung eingeht, erwies sich das schwefelsäure Theobromin als ungemein leicht zersetzbar. Eigentliche Verbindungen des Theobromin mit organischen Säuren scheinen, wie das jetzt auch vom Coffein ziemlich bestimmt angenommen wird, nicht zu existiren.

Umsetzungsproducte. Verf. behandelte das Theobromin mit Jodmethyl, er studirte ferner die Einwirkung von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, von Salpetersäure und von Barythydrat auf Theobromin. Die Versuche, welche Verf. zu dem Zwecke anstellte, um dem Coffein durch Einwirkung von concentrirter Salzsäure bei hoher Temperatur und unter Druck eine Methylgruppe in Form von Chlormethyl zu entziehen und es auf diese Weise in Theobromin überzuführen — ähnlich wie früher Strecker Theobromin durch Behandeln des Theobrominsilbers mit Jodmethyl in Coffein übergeführt hatte — gelangen nicht, denn das Coffein wird in Kohlen-säureanhydrid, Ammoniak, Methylamin, Sarkosin und Ameisensäure zerlegt. Genau dieselbe Umsetzung, die hier das Coffein (und das Theobromin) bei Einwirkung von Salzsäure erleidet, findet auch beim anhaltenden Kochen des Theobromins mit Barythydrat statt. Die Art der Umsetzung veranschaulicht folgende Gleichung:



G. H.

**Petroleum Brenner als regulirbare Spirituslampen.** — Diejenigen Chemiker, schreibt Dr. Münder in der „Chemiker-Zeitung“, die im Laboratorium noch auf den Gebrauch von Spirituslampen angewiesen sind, kennen die damit verknüpften Calamitäten; die Lampen mit einfachem Docht geben fast stets eine mehr oder weniger russende Flamme und die Berzelius-Lampen sind theuer und haben den Uebelstand, dass bei andauerndem Gebrauche sich der Spiritusbehälter erhitzt und zu Explosionen Anlass giebt. Zu völliger Zufriedenheit dagegen fungiren gewöhnliche Petroleum-brenner zum Brennen von Spiritus; dieselben sind regulirbar, russen nicht, sind sehr billig und erfordern, um ein Erwärmen des Spiritusbehälters zu verhüten und dadurch dem Zurückschlagen der Flamme vorzubeugen, nur die Vorsichtsmaassregel, dass man in den inneren Kanal eines Rundbrenners ein Stückchen zusammengelegte Messinggaze einlegt. — Der Vorschlag ist sehr beach-

tenswerth, neu ist er aber, wie die „Rundschau“ bemerkt, nicht, denn schon im Jahre 1873 hat F. Mohr die Benutzung von Petroleumrundbrennerlampen als Spirituslampen empfohlen. G. H.

**Verzinnen auf kaltem Wege.** Nachdem die zu verzinnenden Gegenstände in einer warmen Lösung von Pottasche von Fett befreit, in einem 15 bis 20 % Schwefelsäure enthaltenden Bade gebeizt sind und hierauf noch ein Abreiben mit Sand und ein Waschen mit reinem Wasser erfolgt ist, werden dieselben nach J. Zilken in ein Bad gebracht, welches auf 100 Liter Wasser 200 bis 300 g. Zinnsalz (Zinnchlorür), 300 g. Alaun, 450 g. gewöhnliches Salz und 200 g. Weinstein enthält. In diesem Bade lässt man die mit Zinkstreifen umgebenen Gegenstände 8 bis 10 Stunden, je nach der gewünschten Stärke der Verzinnung, liegen, spült ab und bringt sie noch in Wasser, dem auf 1 Liter 8 bis 10 g. kohlensaure Magnesia zugesetzt sind, worauf sie getrocknet und mit feinem Sande polirt werden. (*Dingler's Journal. Band 249. Heft 3.*) G. H.

**Therapeutische Wirksamkeit des Ergotin.** — Das Ergotin, in Dosen von 5 bis 15 Centig. subcutan injicirt, ist nach James Allan ein sehr wirksames Mittel zur Linderung des Hustens und Verminderung des Auswurfs bei den verschiedenen Lungenaffectionen, ohne dass dabei irgend welche constitutionelle Störung eintritt. Die dadurch bedingte lokale Reizung lässt sich vermeiden, wenn man die Injectionsnadel tief ins Muskelfleisch einsticht. Die günstige Wirkung hält gewöhnlich 1—2 Tage an und kann durch Darreichung anderer geeigneter Mittel unterstützt werden. Vor Allem ist diese Methode empfehlenswerth bei den quälenden Hustenanfällen der Phthisiker, welche so leicht zu Hämoptyse führen. (*Durch medic. Central.-Z., 1881. No. 85.*) G. H.

**Anwendung des Natrum subsulfurosum.** — Die unterschwefligsauren Salze, besonders das Natronsalz, sind vielfach gegen infectiöse Krankheiten, wie Typhus, acute Exantheme, Puerperalfieber etc. empfohlen worden. Dr. Ide kann diesen Empfehlungen nicht beitreten, hat aber gefunden, dass das Natrum subsulfuros. eine andere vorzügliche Eigenschaft besitzt, die nämlich, die Eiterbildung zu verhindern, eventuell schon gebildeten Eiter zur Resorption zu bringen. So gelingt es fast ausnahmslos, die Parulis, die sogenannte Zahnrose in kürzester Zeit zu zertheilen; die Schmerzen, welche bei diesem Uebel bekanntlich oft eine grosse Höhe erreichen, lassen auf einige Dosen des Salzes bald nach und nicht selten erfolgt die Zertheilung auch dann noch, wenn schon Fluctuation zu bemerken ist. Die frühere unbequeme und widerliche Behandlung der Zahnrose (Cataplasmen, Blutegel

an das Zahnfleisch etc.) wird überflüssig. Bei umschriebenen Zellgewebsentzündungen kann das Natr. subsulfuros. in wässriger Lösung mit Vortheil auch äusserlich angewendet werden. Zum innerlichen Gebrauche verschreibt Verf. eine 1 bis 2procentige wässrige Lösung und lässt davon je nach dem Alter und der Dringlichkeit 1—2stündlich thee-, kinder- oder esslöffelweise nehmen. Eine laxirende Wirkung ist selten und schwindet meist bald ohne besonderes Zuthun. (*Med. Centr.-Ztg.*, 1881. No. 91.) *G. H.*

**Vergiftung mit Phosphor** durch den Mastdarm. Landerer berichtet, dass in der Erwartung einer grossen Erbschaft eine Frau einen 15jährigen Jungen durch Einführung der abgeschabten Theile von Phosphorzündhölzchen in den Mastdarm vergiftete. Das Kind starb noch in derselben Nacht unter sehr starken Schmerzen an Mastdarmentzündung. Die erst ergebnisslos verlaufende Section bewies zuletzt diese Zuführung des Giftes in den Mastdarm. Die Mörderin entlebte sich bald nach der Verhattung. *Rdt.*

**Vergiftung mit Schwefelarsen.** — Gegenüber der, namentlich von Ossikowsky<sup>1</sup> vertretenen Meinung, dass Schwefelarsen nicht giftig wirke, berichtet Landerer, dass diese Unschädlichkeit nicht auf das Handelsvorkommen übertragen werden könne, da in Griechenland das käufliche Schwefelarsen sehr allgemein als Gift Verwendung finde und er selbst mehr wie einen Fall beobachtet habe, wo der Tod nach wenigen Stunden des Genusses von Schwefelarsen eingetreten sei und die Section sofort dasselbe erwiesen habe. Freilich sei es sehr wahrscheinlich, dass dieses käufliche Präparat theilweise oxydirt war. *Rdt.*

**Nymphaea Nuphar.** — Nymphaea nach einer Wassernymphe Nympha benannt, Nuphar stammt aus dem Arabischen und bedeutet himmelblau. Die blauen Blüthen werden nach Landerer in Zucker eingemacht als Hustenmittel gebraucht, alle anderen Theile wurden früher genossen und die Samen noch heute zermahlen und Brot daraus bereitet. Besonders bei den Nilüberschwemmungen treten diese Pflanzen in grösster Menge an den Reisfeldern in feuchten Stellen auf. *Rdt.*

**Anwendung von Euphorbiaarten.** — Nach Landerer wird trotz strenger Verbote Euphorbia Dendroides in Griechenland sehr häufig zur Vergiftung der Fische verwendet. Es genügt, Theile der Pflanze an feuchte Stellen des Meeres zu legen, worauf die Fische betäubt mit der Hand genommen werden können. So getödtete Fische wirken schädlich bei dem Genusse und gehen weit

1) Bd. 210. S. 66.

rascher in Fäulniß über. Von Euphorbies Apios (von Apion Birne) werden die birnenförmigen Wurzeln in kleiner Menge als Abfuhrmittel benutzt, grössere Mengen erregen jedoch Erbrechen.

Rdt.

**Anbau von Caoutchouc-Bäumen in Indien.** — Auf Veranlassung von C. R. Markham hat man neuerdings angefangen, die vorzüglichsten Caoutchouc liefernden Bäume auf Ceylon zu cultiviren und bei Calcutta, Madras und Burma in sorgfältig ausgewählten Lokalitäten anzupflanzen. Es sind z. B. *Ficus elastica* Roeb. aus Indien, *Castilloa elastica* und *Castilloa Markhamiana* (Artocarpeae) aus dem äquatorialen Amerika, die das Ulé-Caoutchouc liefern, *Siphonia elastica* v. Amazonenstrom, die Para-Caoutchouc liefert und *Manihot Glaziovii*, ebenfalls vom Amazonenstrom, die das Cearacaoutchouc liefert. Die letztere Pflanze wurde erst bei dieser Gelegenheit von Cross, der mit der Herbeischaffung des Materials aus Süd-Amerika betraut war, entdeckt. Die Bäume werden erst im Alter von 25 Jahren angeschnitten und diese Operation nur alle 3—4 Jahre wiederholt. (*Gehes Handelsbericht. September 1881.*)

Hch.

Viel **Caoutchouc** von ausgezeichneter Reinheit (seiner Farbe wegen Cauchó blanco genannt) wird gegenwärtig in Columbien von *Excoecaria gigantea* gewonnen. Behufs der Gewinnung werden die Bäume umgehauen. Wahrscheinlich liefern auch einige andere Excoecarien Caoutchouc. (*Bull. soc. bot. de France. Tome XXVII. Durch botan. Centralblatt 1881. No. 45.*)

Hch.

Nach einer Mittheilung des englischen Viceconsuls in Paraiba soll sich die Caoutchoucgewinnung aus *Hancornia speciosa* sehr lohnen; ähnliches wird aus der Provinz Rio grande do Norte berichtet. (*Gard. Chron. New. Ser. Vol. XIV. 1880. Durch botan. Centralblatt 1881. No. 45.*)

Hch.

Die Annahme, dass die **Cellulose der Pilze**, welche die bekannte Bläuung mit Chlorzinkjod nicht giebt, verschieden von der gewöhnlichen sei, ist nach Richter falsch; der Cellulose ist nur eine andere Substanz beigemengt, die durch Behandlung mit Kali, zuweilen 6 Wochen lang, oder durch das Schulze'sche Macerationsverfahren (z. B. *Daedalea*) entfernt werden muss. *Secale cornutum* gab z. B. nach 2wöchentlichem Liegen in Kalilösung Violettfärbung. — Diese beigemengte Substanz ist z. B. bei *Daedalea Suberin*, bei *Agaricus campestris* scheinen es Eiweisskörper zu sein. — (*Sitzungsberichte d. K. Academie d. W. Wien 1881. Durch botan. Centralblatt 1881. No. 45.*)

Hch.

**Ueber die Einwirkung electrischen Lichtes auf das Wachsthum der Pflanzen** berichtet Dr. Siemens. Die Pflanzen

bedürfen keiner Ruheperiode innerhalb 24 Stunden, sondern entwickeln sich kräftiger und schneller, wenn sie im Winter bei Tage der Sonne und bei Nacht dem electrischen Licht ausgesetzt werden. Das directe electrische Licht ist den Pflanzen nicht zuträglich, sie bekommen dann sehr bald ein welkes geschrumpftes Ansehen, vielmehr muss man das Licht durch eine farblose Glasplatte gehen lassen. Die auf diese Weise erlangten Resultate sind ganz ausserordentlich: Ende October gesäete Erbsen brachten am 16. Februar reife Samen, welche völlig gesund waren und gesät leicht keimten, im December gepflanzte Erdbeeren gaben am 14. Februar reife Früchte von trefflichem Geschmack. Weinstöcke, die am 26. December blühten, brachten am 10. März reife Trauben. Weizen, Gerste und Hafer schossen ausserordentlich schnell in die Höhe, brachten aber keine reifen Samen, da die Stengel zu wenig Festigkeit hatten und sich legten. Eine Banane brachte ein Bündel Früchte von 75 engl. Pfund, von besonderer Grösse und Wohlgeschmack. Unter farbigen Gläsern cultivirte Pflanzen gediehen nicht so gut und zwar war der Unterschied unter gelbem Glase am geringsten, unter rothem sehr merklich, unter blauem am bedeutendsten. (*The Gardeners Chronicle. New Ser. Vol. XVI. p. 407.* Durch botan. Centralblatt 1881. No. 45.) Hch.

Unter dem Namen **Tuckahoe, Indianbread oder Indianloaf** beschreibt Berkeley hühnerei- bis mannskopfgrosse Knollen, die sich in Nord-Amerika von New-Jersey bis zum Golf von Mexiko in der Erde finden und deren botanische Abstammung bis jetzt noch unbekannt ist. Sie werden von den Indianern gegessen und enthalten 14%  $H^2O$ , 0,93% Glucose, 2,63% Gummi, 64,45% Pectose, 17,34% Cellulose, 0,16% Asche. Früher setzte man sie unter dem Namen: *Lycoperdon solidum*, *Pachyma cocos*, *Sclerotium cocos*, *Sclerotium giganteum* etc. zu den Pilzen. Currey und Kellen halten sie für durch Mycelien zerstörte Baumwurzeln, nach dem Verf. sollen sie aus Geweben höherer Pflanzen, ähnlich wie das Adipocire aus Thiergewebe durch Degeneration entstehen. (*Proceed. Linn. Soc. of London 1880. American. scientif. Supplement. Bd. X. Hft. 239. pag. 3813.* Durch botan. Centralbl. 1881. No. 34.) Hch.

**Verwendung des Hyoscini hydrochloricum und hydrojodicum.** — Edlefsen und Illing rühmen die von Merck dargestellten Präparate und empfehlen dieselben als sehr wirksame und zuverlässige Medicamente. Das H. hydrojodic. scheint das hydrochloricum noch zu übertreffen, wahrscheinlich weil es krystallisirt und deshalb reiner ist. In ihrer Wirkung stehen beide Salze dem Atropin am nächsten und scheint es, als ob bei gewissen Krankheitszuständen, bei welchen man bis jetzt Atropin mit wechselndem oder zweifelhaftem Erfolg anwandte, das Hyoscine eine mehr con-

stante Wirkung ausübt, — theils vielleicht, weil man von diesem Körper verhältnissmässig grössere Dosen, als von Atrop. sulf. geben kann, ohne üble Nebenwirkung befürchten zu müssen, theils auch vielleicht, weil dem Hyoscin in mittleren Gaben ausser den bekannten Wirkungen des Atropins noch eine beruhigende, schlafmachende Wirkung zukommt. Uebrigens bestehen im Bezug auf die Toleranz gegen das Mittel individuelle Verschiedenheiten. Die Einzeldosis betrug für Erwachsene gewöhnlich 1,2 Millig. der Base = 0,0018 Hyosc. hydrojodic. (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1881. 23. *Med. chirg. Rundschau.* Jahrg. XXII. pag. 497.)

C. Sch.

**Wirkung des Alkohols.** — Die von M. Dumwuly am Krankentette ausgeführten Untersuchungen bestätigen die Angabe der Kliniker, dass der Alkohol in jenen Dosen, in welchen er therapeutisch angewandt wird, nur eine sehr geringe und rasch vorübergehende Erniedrigung der Körpertemperatur bedingt; der Alkohol muss daher als ein Tonicum und speciell bei Gewohnheitstrinkern als sehr nützlich Excitans aufgefasst werden. Fiebernde vertragen relativ grosse Dosen von Alkohol, ohne dass die berauschende Wirkung desselben zur Geltung kommt. (*Thèse de Paris* 1880. *Med. chirg. Rundschau.* Jahrg. XXII. pag. 587.)

C. Sch.

**Wirkung des Naphtols.** — Durch Versuche an Hunden und Kaninchen hat sich Albert Neisser überzeugt, dass das von Kaposi bei Hautkrankheiten empfohlene Naphtol in höheren Dosen Hämoglobinurie erzeugt und empfiehlt derselbe sorgfältigste Controle des Urins während der Naphtol-Application. (*Centralbl. f. d. med. Wissensch.* 1881. 30. *Med. chir. Rundschau.* Jahrg. XXII. pag. 578.)

C. Sch.

**Vorkommen von Alkohol in der Erde, im Wasser und in der Luft.** — A. Muntz isolirte die flüchtigsten Bestandtheile von je 15 Liter Wasser durch fractionirte Destillation, so dass sich dieselben in einem Volumen von 5 C. C. befanden. Diese Flüssigkeit gab regelmässig die Lieben'sche Reaction auf Alkohol, welche auf der Jodoformbildung beruht. Diese Reaction wurde regelmässig aus Regen- und Schneewasser und ebenso aus Seinenwasser erhalten. Als Alkoholquelle betrachtet Verf. die mikroskopischen Organismen, welche überall auf der Oberfläche der Erde die Zersetzung organischer Substanz bewirken und die nach Berthelot Alkohol bilden. Da der Regen Alkohol enthält, so muss man denselben auch in der Luft annehmen. Grössere Mengen davon muss, diesen Vorstellungen entsprechend, der Boden enthalten, und konnten in der That schon in 100 — 200 g. Erde Alkohol nachgewiesen werden, selbst wenn dieselbe arm an organischen Stoffen war. Hu-



musreicher Boden enthält so grosse Mengen Alkohol, dass man denselben als solchen darstellen und in allen wesentlichen Eigenschaften nachweisen kann. (*Compt. rend. XCII. S. 499. Ctbl. f. med. Wiss. 1881. 29. Med. chirg. Rundschau. Jahrg. XXII. pag. 614.*)  
C. Sch.

**Werthbestimmung von Desinfectionsmitteln.** — Beilstein und Heidenreich machen darauf aufmerksam, dass es zur Werthbestimmung eines Desinfectionsmittels durchaus nicht genüge, festzustellen, wie viel organische Stoffe dasselbe aus der zu desinficirenden Masse entferne; sie verwerfen somit die quantitative Methode.

Auch die angestellten Versuche, um zu beobachten, wie viel von einem Mittel nöthig sei, um die Eigenbewegung der Fäulnisorganismen in der faulenden Masse zu hemmen, geben keinen genügenden Aufschluss darüber, ob die desinficirte Masse nur auch wirklich unschädlich sei, weil scheinbar todtstarre Bakterien wieder aufleben, sobald dieselben in geeignete Nährflüssigkeiten kommen. — Um vollständige Desinfection herbeizuführen, ist eine Zeit von mindestens 24 Stunden nöthig.

Desinfectionsversuche wurden angestellt mit Eisenvitriol, schwefelsaurer Thonerde und käuflichen Desinfectionspulvern.

Kalk ist kein echtes Desinfectionsmittel, er hemmt wohl die Entwicklung der Fäulniskeime, tödtet dieselben aber nicht. Wird Kalk durch Kohlensäure gesättigt, so leben alle Organismen wieder auf und Gährung und Fäulnis beginnen aufs Neue. Desinfectionspulver, die freien Kalk enthalten, können demnach grade schädlich wirken, indem sie in älteren faulenden Flüssigkeiten, welche bereits stark sauer geworden, und in denen sich die Mikroorganismen nur noch langsam bewegen, die freie Säure abstumpfen. Nur mit Körpern von saurer Reaction ist Desinfection möglich.

Wo es angeht, wird verdünnte  $\text{SO}^3$  oder  $\text{HCl}$  das beste und billigste Desinfectionsmittel sein. Nächst diesen ist schwefelsaure Thonerde am meisten zu empfehlen, doch muss dieselbe 2 bis 3 Tage einwirken können.

Thonerdesulfat mit Carbonsäure gemischt ist das geeignetste Mittel zur Unschädlich- und Geruchlosmachung übelriechender, faulender oder gährender Stoffe. (*Deutsche Vierteljahresschr. f. öffentl. Gesundheitspf. 1881. S. 257. Pharm. Post. Jahrg. XIV. p. 238.*)  
C. Sch.

**Vorkommen der Trichinen im Fettgewebe.** — J. Chatin hat diesen schon öfter besprochenen Gegenstand einer neuen sehr umfassenden Prüfung unterzogen und hat das Vorkommen von freien sowohl als eingekapselten Trichinen in dem Fettgewebe mit Gewissheit nachgewiesen und äussert sich darüber:

Das Vorkommen der Trichinen im Fettgewebe ist sonach festgestellt und ist diese Thatsache für die Naturgeschichte des Eingeweidewurms und vielleicht auch für die Prophylaxe der Trichinose von Interesse. Wenn man darauf achtet, in welchem Zustande sich die meisten der im Fett beobachteten Würmer befinden, so wird man sie fast allemal frei oder doch dem Nachbargewebe kaum anhaften sehen. Man könnte deshalb zu dem Schlusse kommen, dass sie ihren normalen Platz nicht hätten erreichen können, wenn nicht das Vorhandensein eingekapselter Trichinen die Möglichkeit bewiese, eine Periode ihres Lebens in diesem Medium zuzubringen.

Verfasser bemerkt, dass Thiere, welche mit solchen Speckseiten gefüttert wurden, noch keinerlei Krankheitssymptome darboten, während andere derselben Art, die Fleischtheile von demselben Viertel erhalten hatten, schon die charakteristischen Merkmale der Darmtrichinose zeigten. Es scheint demnach, als ob die schädliche Wirkung der trichinösen Speckseiten ziemlich schwach ist. Da indessen gewisse Thatsachen hierbei eine ganz besondere Vorsicht gebieten, so ist es unerlässlich, die Untersuchung fortzuführen und die Erfahrung zu vervielfältigen. Auf jeden Fall legt das Vorkommen von Trichinen, zumal von eingekapselten Trichinen, im Fettgewebe von jetzt ab die Verpflichtung auf, verdächtiges Fleisch in den Fettpartien nicht minder, wie in den muskulösen zu untersuchen. (*Veröffentl. des k. D. Ges. A. 1881. 16. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XXII. p. 695.* C. Sch.

**Bieranalysen**, welche sich auf alle dort verzapften Sorten erstreckten, hat Apotheker O. Wachsmuth in Antwerpen ausgeführt und dabei folgende Zahlen erhalten:

Specifisches Gewicht . . . . .	1,008 — 1,029
Zuckerstoffe, als Dextrin berechnet . . .	0,90 — 5,5 %
Bitterer Extractivstoff . . . . .	0,85 — 3,56 %
Fixe Salze . . . . .	0,18 — 0,40 %
Absoluter Alkohol . . . . .	2,50 — 5,30 %
Säure, als Essigsäure berechnet . . . .	0,20 — 0,70 %
Wasser . . . . .	86,13 — 93,29 %
Zuckergehalt der Würze vor der Gährung	9,22 — 18,39 %.

Bei den untersuchten befanden sich 6 belgische Nationalbiere und gehören dieselben zu den leichtesten Sorten. Wachsmuth betont nachdrücklich die von Reichardt gemachte Bemerkung betreffs der entschiedenen Schädlichkeit zu kalt genossener Biere. (*Separatabdruck aus dem Journal de Pharmacie d'Anvers*). Dr. V.

**Auffindung von Salicylsäure im Harn.** — Leebold und Bradbury bedienen sich zu diesem Zwecke einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung, welche sie in den meisten Fällen ohne Weiteres dem Harn zusetzen, wo sich dann die bekannte Färbung

des Ferrisalicylats alsbald zeigt. Meistens entsteht zunächst ein Niederschlag von phosphorsaurem Eisen, die Salicylreaction kommt erst bei weiterem Zusatz des Eisensalzes. Um sich vor Täuschung zu schützen, fügt man von dem Reagens so lange zu, bis eine schwach violette Färbung der Flüssigkeit sichtbar wird, filtrirt jetzt und versetzt das Filtrat weiter mit Eisenchlorid.

Wenn der Urin sehr gefärbt ist, so empfiehlt es sich, denselben vor der Probe mit einigen Tropfen kohlensaurem Kali alkalisch zu machen, eine concentrirte Lösung von salpetersaurem Blei hinzuzufügen, zu filtriren und das Filtrat so lange wieder aufzugeben, bis es völlig klar abläuft. Erst jetzt findet die Prüfung mit Eisenchlorid statt.

Der Urin von Diabetikern enthält mitunter einen Körper, der sich mit Eisenchlorid dunkel roth färbt und die Salicylsäurereaction zweifelhaft macht. Ueber die Natur dieses Körpers ist man noch im Unklaren, einige halten ihn für Aceton, andere für Aethyldiacetsäure. In diesem Falle hilft man sich damit, dass der betreffende Harn mit einigen Tropfen Salzsäure angesäuert und dann mit einem gleichen Volum Aether geschüttelt wird. Letzterer wird abgegossen und zum Verdunsten an die Luft gestellt, einige Stunden in dem Exsiccator über Schwefelsäure gebracht und dann schliesslich funfzehn Minuten auf dem Wasserbade erhitzt. Jetzt giebt der Rückstand, wenn Salicylsäure vorhanden war, mit Eisenchlorid die Reaction in voller Deutlichkeit. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 590. p. 325.*) Wp.

**Verhalten von Kohlenwasserstoffen des bituminösen Schiefers und des Petroleums von Allen.** — Allen hat schon früher dargethan, dass das Verhalten der im Handel befindlichen, technisch verworthen Kohlenwasserstoffe aus dem Petroleum verschieden ist von dem der entsprechenden Producte aus bituminösem Schiefer. Es zeigte sich dies namentlich bei der durch rauchende Salpetersäure hervorgerufenen Reaction und an der ungleichen Löslichkeit von Pech und reiner Carbolsäure. Man führt dies darauf zurück, dass die Schieferöle mehr von den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe ( $C^mH^{2m}$ ) enthalten wie die Petroleumproducte. Um die Richtigkeit dieser Annahme zu begründen, hat Allen das Verhalten jener Körper zu Brom untersucht, von dem man weiss, dass es sich vorzugsweise mit den Kohlenwasserstoffen der Aethylenreihe verbindet. Das Resultat ist, dass in der That die Schieferöle durchgehends mehr Brom binden wie die Petroleumhydrocarbone. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 591. p. 347.*) Wp.

**Atropin.** — Zur Darstellung desselben empfiehlt Gerrard folgende Methode: 1000 g. Belladonna-Blätter- oder Wurzelpulver

werden in einem Percolator 24 Stunden lang mit 1000 g. 84procentigem Alkohol macerirt, dann lässt man ablaufen und giesst in Portionen von 250 g. von 4 zu 4 Stunden noch 1000 g. Alkohol auf. Fliesst nichts mehr ab, so verdrängt man mit Wasser. Der Alkohol wird abdestillirt und der Rückstand mit dem fünffachen Volum Wasser extrahirt, einigemal nachgewaschen und der vereinigte wässrige Auszug auf 300 C. C. eingeengt. Nun fügt man Ammoniak in starkem Ueberschuss hinzu, lässt den Ueberschuss aus einer flachen Schale während einiger Stunden verdunsten und schüttelt mit einem gleichen Volum Aether, scheidet diesen ab und entzieht ihm das Atropin durch Schütteln mit einem kleinen Volum Wasser unter wiederholtem Zusatz von etwas Essigsäure. Die Lösung des essigsäuren Atropins wird mit Thierkohle geschüttelt und durch Thierkohle filtrirt, abgedampft, wieder mit Ammoniak und Aether behandelt, bei dessen Verdunsten das Atropin in fadigen, fast weissen Krystallen zurückbleibt, die nach zweimaligem Umkrystallisiren völlig entfärbt werden. Gerrard hat gefunden, dass die cultivirte Pflanze weniger Atropin liefert wie die wildwachsende, das Blatt mehr wie die Wurzel, letzteres im Gegensatz zu früheren Annahmen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 591. pag. 346.*) Wp.

**Zimmt- und Zimmtcassia-Rinde und deren ätherische Oele.** — Das Decoct beider Rinden besitzt die Eigenschaft, Jod zu absorbiren und in Folge dessen blauen Jodstärkekleister zu entfärben. Woodland hat gefunden, dass diese Entfärbung allein von dem flüchtigen Oel der Rinden abhängt, denn das Decoct einer vom Oel völlig befreiten Rinde hat keine Wirkung mehr. Uebrigens ist diese beim echten Zimmt viel stärker, als bei der Cassia, doch lässt sich kein bestimmtes Verhältniss angeben, schon deswegen nicht, weil der Oelgehalt beider Rinden nach dem Alter derselben und andern Umständen wechselt.

Es hält schwer, die Rinden ganz von Oel zu befreien, sei es durch lang andauernde Destillation mit Salzwasser, oder durch Behandlung mit Benzol, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Aether und Alkohol. Am besten gelingt es dadurch, dass man sie zuerst längere Zeit mit concentrirtem Salzwasser und dann mit Kalkmilch kocht.

Das ätherische Oel des Zimmtes unterscheidet sich von dem der Cassia durch das Verhalten zu Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. Jenes färbt sich damit orange-gelb und roth unter Bildung einer gelben Harzmasse an der Oberfläche, der Geruch nach Bittermandelöl tritt auf, eine heftige Entwicklung salpetriger Dämpfe tritt plötzlich ein und endlich hinterbleibt eine klare gelbe Flüssigkeit. Dieses giebt mit der Säure eine dunkelgrünbraune Harzmasse, die auf einer gelblichen Flüssigkeit schwimmt, der Geruch

nach Bittermandelöl wird nicht wahrgenommen, eine explosive Gasentwicklung findet nicht statt. Mischungen von Zimmt- und Cassia-Oel geben mit Salpetersäure dieselbe Reaction wie das reine Zimmtöl, aber die zuletzt bleibende Flüssigkeit ist nicht klar, sondern trübe.

Salpeterätherweingeist giebt mit Zimmtöl eine klare, mit Cassiaöl eine trübe Lösung.

Decocte von Zimmt- und Cassia-Pulver unterscheiden sich dadurch, dass jenes, mit Jodwasser geschüttelt, einen gelben, dieses einen grauen oder schwarzen Schaum bildet. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 591. pag. 344.*) Wp.

**Gallussäure-Glycerol** wird nach der britischen Pharmacopöe bereitet durch Erhitzen von 1 Thl. Gallussäure mit 4 Thln. Glycerin. Thorpe macht aufmerksam, dass das Erhitzen sehr vorsichtig geschehen müsse, weil sich in zu hoher Temperatur aus der Gallussäure leicht Pyrogallol bildet, ein Körper, der entschieden giftig ist. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 590. p. 331.*) Wp.

**Nicotin im indischen Hanf.** — Preobraschensky gab unlängst an, dass er aus indischem Hanf Nicotin dargestellt habe. Dragendorff und Marquiss vermutheten, Pr. habe ein mit Tabakblättern vermischtes Material verarbeitet. Zur Feststellung des Verhalts haben nun Siebold und Bradbury zunächst indischen Hanf mit  $\frac{1}{8}$  und dann mit  $\frac{1}{16}$  Tabakzusatz dem Process der Nicotinbereitung unterworfen und in beiden Fällen unzweifelhaft Nicotin erhalten. Als sie aber ein reines Material verarbeiteten, bekamen sie einen Körper, der sich anders verhielt wie Nicotin. Er bildete nämlich eine dicke, gelbe, ölige Flüssigkeit, die im Exsiccator über Schwefelsäure zu einem durchsichtigen Firniss eintrocknete. Der Geruch war mäuseähnlich, aber nicht stechend und erinnerte an Coniin. Leicht löslich in Alkohol und Aether, schwer löslich in Wasser. Die Lösungen reagirten alkalisch und wurden durch Säuren neutralisirt. Aus diesen Verbindungen schieden Alkalien den Körper wieder ab. Mit Platinchlorid gaben die Lösungen einen blassgelben, in der Siedhitze verschwindenden, in der Kälte wieder erscheinenden Niederschlag. Jod-Jodkalium erzeugte einen braunen, sich wieder auflösenden Niederschlag. Mit Quecksilberchlorid ein weisser, in Chlorammonium löslicher Niederschlag, mit Gerbsäure eine starke weisse Fällung. Mit Chlorwasser entstand in der wässrigen Lösung eine starke weisse Trübung. Salzsäure, Salpetersäure und Schwefelsäure gaben mit dem Körper keine charakteristische Färbung.

Von Nicotin und Coniin unterscheidet sich demnach das neue Alkaloid dadurch, dass es nicht flüssig ist, vom Nicotin insbesondere

durch einen anderen Geruch, die geringe Löslichkeit in Wasser und das Verhalten zu Chlorwasser, vom Coniin durch das Verhalten zu Platinchlorid und den Geruch. (*Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 590. pag. 326.*) Wp.

**Mittel gegen Diphtheritis.** — 1 Thl. Gerbsäure gelöst in 1 Thl. Spiritus und 3 Thle. Wasser wird von Wynn Williams als das beste Mittel gegen Diphtheritis empfohlen. Dasselbe ist stündlich anzuwenden, bis sich die diphtheritische Membran ganz abgelöst hat. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 592. p. 360.*) Wp.

**Glycelaeum** nennt Groves eine Mischung aus  $1\frac{1}{2}$  Thln. fein gepulvertem Mandelpresskuchen, 2 Thln. Glycerin und 1 Thl. Wasser, welche statt des Gummis zu Bereitung von Emulsionen dienen soll und auch zu Salben verwendet werden kann. Merkwürdigerweise giebt Ricinusöl damit keine Emulsion. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 587. p. 267.*) Wp.

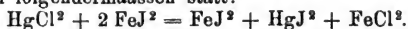
**Flüssiger Stärkeglanz.** — Man mischt Wallrath 2 Unzen, Senegalgummi 2 Unzen, Borax 2 Unzen mit 5 Unzen Glycerin und 49 Unzen Wasser und erhitzt zum Kochen. Von der Mischung kommen 2 — 3 Theelöffel voll auf  $\frac{1}{4}$  Pfund Stärkekleister. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 590. p. 318.*) Wp.

**Einfluss des Lichts auf die Entwicklung von Infusorien.** — Tyndall hat gefunden, dass durch ein Constituens der Sonnenstrahlen ein der Entwicklung niedriger Infusorien nachtheiliger oder hinderlicher Einfluss geübt wird und dass die Kraft, welche die Fäulniss verhindert, eine Kraft in strahlender Form ist. Tyndall behauptet übrigens nicht, wie Dawnes und Blaut, dass die Entwicklung infusoriellen Lebens durch die Insolation ganz aufgehoben werde, sondern er hat vorläufig nur eine zeitweilige Paralyse desselben nachgewiesen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 588. p. 282.*) Wp.

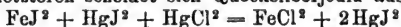
**Attfield's Copirtinte**, bei welcher man keine Presse bedarf, wird hergestellt, indem man gewöhnliche Schreibtinte von 10 Vol. auf 6 Vol. abdampft oder gleich eine entsprechend concentrirte Tinte bereitet und dann 4 Vol. Glycerin zusetzt. Zum Copiren des mit dieser Tinte Geschriebenen legt man auf das Blatt, auf dem die Schrift sich befindet, ein Blatt dünnes Copirpapier und drückt es gleichmässig mit der Hand an; die Tinte dringt dann durch das Copirpapier und zeigt auf der Oberseite die Züge des Geschriebenen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 587. p. 272.*) Wp.

**Cohäsionsfiguren.** — Tomlinsan machte vorlängst die Beobachtung, dass fette Oele und Balsame, auf die Oberfläche von Wasser geträpelt, sich in eigenthümlichen Configurationen auf demselben ausbreiten, der Art, dass man hierdurch die Fette zu unterscheiden oder zu erkennen vermöge. Wynter Blyth hat gefunden, dass dies auch für feste Fette im geschmolzenen Zustande gelte, insofern jedes unter gleichmässiger Beobachtung aller Umstände, als Temperatur, Höhe des Falls etc. ganz besondere, nur ihm zukommenden Cohäsionsfiguren zeige. Butter giebt die am meisten charakteristische Figur, wenn sie bei  $55^{\circ}$  in 3—4 Zoll Höhe auf Wasser von  $10^{\circ}$  geträpelt wird, so dass man sie ohne Schwierigkeit von allen andern unter dem Namen Butter verkauften thierischen Fetten unterscheiden kann. Paraffin selbst giebt keine eigenthümliche Figur, modificirt aber bedeutend die Figuren anderer Fette, denen es beigemischt ist. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 588. p. 282.*) Wp.

**Volumetrische Bestimmung des Jods.** — Die Personne'sche Methode zur Bestimmung des Jods im Jodkalium lässt sich nach Naylor und Hooper auch auf das Eisenjodür anwenden. Sie beruht darauf, dass gewisse Jodmetalle mit Quecksilberchlorid Doppelverbindungen geben, die in Auflösung bleiben, bis ein Uebermaass des letzteren hinzugefügt wird, wonach sich rothes Quecksilberjodid ausscheidet. Auf Eisenjodür angewendet, findet die Reaction folgendermaassen statt:



Hiernach erfordern 2 Molecüle Jod 1 Mol. Sublimat. Bei weiterem Zusatz des letzteren scheidet sich Quecksilberjodid aus:



Die Verfasser befolgten bei Ausführung dieser Methode das nachstehende Verfahren: In eine gewisse Menge des Jodeisensyrups, verdünnt mit dem zehnfachen Wasser, wurde aus einer Bürette unter fortwährendem Schütteln nach und nach so viel von einer Halb-Decinormallösung von  $\text{HgCl}^2$  geträpelt, bis eine Rothfärbung der Flüssigkeit durch  $\text{HgJ}^2$  sich eben zu zeigen begann. Die Berechnung machte sich darnach, dass jede 10 C.C. Sublimatlösung 0,254 Jod entsprechen. Die so erhaltenen Resultate stimmten ganz gut mit gravimetrisch gemachten Bestimmungen überein. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 287. p. 269.*) Wp.

**Wurmmoos.** — Das als Wurmmittel jetzt freilich wohl kaum noch gebrauchte corsicanische Moos ist ein buntes Gemisch verschiedener Algen. *Fucus* (*Alsidium*) *Helmintochorton*, früher von vielen Pharmacologen als der Hauptbestandtheil angegeben, findet sich nach Bignone in dem heutigen Wurmmoos nur in verschwin-

dend kleiner Menge, dagegen sind vorwiegend vorhanden verschiedene Species von Ceramium, Ulva und Cladophora, ferner Gelidium corneum, Sphacelaria scoparia, Gigartina sphaerococcus etc. Bei genauerer Untersuchung würde sich noch eine ganze Reihe anderer Algen nachweisen lassen.

Es ist wohl anzunehmen, dass alle diese Algen gemeinsam eine wurmtreibende Eigenschaft besitzen und dass diese auf einem in kochendem Wasser löslichen Körper beruht. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 587. p. 258. Wp.*)

**Aetherisches Ingweröl.** — Tresh machte seine Versuche theils mit einem von ihm selbst destillirten, theils mit einem von Schimmel & Co. bezogenen Oele. Das erstere wurde aus einem mit Aether bereiteten Extract von Jamaika-Ingwer gewonnen. Beide Oele wichen in ihrer äusseren Beschaffenheit nicht wesentlich von einander ab.

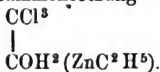
Das Ingweröl ist strohgelb, von kampherartigem Geruch, aromatischem nicht stechendem Geschmack und dicklicher Consistenz, schwer löslich in rectificirtem Spiritus, leicht löslich in Aether, Chloroform, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure. Sp. Gew. bei 63—68 Fht. = 0,883—0,9004. Der Luft ausgesetzt, nimmt es eine saure Reaction an und verharzt zugleich. Es ist linksdrehend. Conc. Schwefelsäure löst das Oel ohne Entwicklung schwefliger Säure zu einem blutrothen Liquidum, welches beim Verdünnen mit Wasser eine dunkelbraune Oelschicht abscheidet. Rauchende Salpetersäure bewirkt Explosion, gewöhnliche Salpetersäure färbt das Oel roth, blau und purpurroth, dann erfolgt plötzlich eine Effervescenz und Bildung eines harzartigen Körpers.

Aus dem Verhalten der durch fractionirte Destillation aus dem Ingweröl erhaltenen Antheile zu Chlorwasserstoffsäuregas, Brom etc. geht hervor, dass es eine sehr complicirte Mischung von Kohlenwasserstoffen und deren Oxydationsproducten ist. Der flüchtigere Antheil des Oels hat vorzüglich den eigenthümlichen Geruch desselben, er geht durch Oxydation leicht in ein Weichharz über. Den grösseren Antheil bildet ein Kohlenwasserstoff von der Formel  $C^{15}H^{24}$  oder Isomeren desselben, die sich durch verschiedenen Siedepunkt und ungleiches Verhalten gegen polarisirtes Licht unterscheiden. Cymen ist gleichfalls ein Bestandtheil des Ingweröls. Es ist vielleicht erst durch Einwirkung der Hitze auf eine Verbindung von der Formel  $C^{10}H^{16}O$  unter Abscheidung von Wasser entstanden. Der unterhalb 161° destillirende Antheil des Ingweröls besteht hauptsächlich aus einem Terpen, das zu Tilden's erster Gruppe der Terpene gehört. Das rohe Oel enthält schliesslich auch noch kleine Mengen von Ameisensäure und Essigsäure. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 586. p. 243. Wp.*)



**Die Einwirkung von Zinkäthyl und Zinkmethyl auf gechlorte Aldehyde** studirte K. Garzarolli-Thurnlackh.

1) Zinkäthyl auf Chloral. Das Chloral wurde tropfenweise in die ätherische Zinkäthyllösung einfließen gelassen, wobei die Reaction unter mässiger Gasentwicklung ruhig vor sich geht. Zuletzt erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei. Die Krystalle haben die Zusammensetzung



Durch Zersetzung derselben mittelst Wasser, wobei man von Zeit zu Zeit kleine Mengen von HCl hinzufügt, um das ausgeschiedene Zinkhydroxyd zu lösen, erhält man ein sich ausscheidendes, schweres Oel, welches durch Waschen und fractionirte Destillation gereinigt zuletzt rhombische Krystalle bildet von der Zusammensetzung  $\text{C}^2 \text{H}^3 \text{Cl}^3 \text{O}$ , es ist demnach Trichloräthylalkohol. Durch Oxydation mit rauchender Salpetersäure geht der Trichloräthylalkohol in Trichloressigsäure  $\text{C}^2 \text{HCl}^3 \text{O}^2$  über.

2) Zinkmethyl und Chloral. Die Behandlung geschah auf dieselbe Weise. Das hierbei erhaltene und rectificirte Oel wurde bei längerem Stehen über  $\text{H}^2 \text{SO}^4$  krystallinisch. Die Krystalle wurden aus Aether umkrystallisirt und hatten die Zusammensetzung  $\text{C}^3 \text{H}^5 \text{Cl}^3 \text{O}$ . Es ist demnach ein dreifach gechlorter Propylalkohol entstanden. Derselbe krystallisirt in kleinen, farblosen Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind und einen angenehmen aromatischen, an Kampher erinnernden Geruch haben. (*Liebig's Ann. Chem.* 210, 63.) C. J.

**Zur Kenntniss des Codeïns.** — Bringt man nach E. von Gerichten allmählich feingepulvertes Codein zu  $\text{PCl}^5$ , welches mit etwa seinem fünffachen Gewichte  $\text{POCl}^3$  übergossen ist, so bildet sich der Körper  $\text{C}^{18} \text{H}^{20} \text{ClNO}^2$ , welcher nach der Reindarstellung und Umkrystallisation aus Ligroin in prachtvollen, perlmutterglänzenden Blättern erhalten wird. Es ist Codein, in welchem eine Hydroxylgruppe durch Chlor ersetzt ist.

Eine chlorreichere Base erhält man, wenn man 1 Mol. Codein mit 2 — 3 Mol.  $\text{PCl}^5$  zerrieben rasch in  $\text{POCl}^3$  einträgt, wobei eine ziemlich heftige Reaction erfolgt. Es bildet sich das Hydrochlorid der chlorhaltigen Base  $\text{C}^{18} \text{H}^{19} \text{Cl}^2 \text{NO}^2$ , welche durch Füllen der wässerigen Lösung des Hydrochlorids mit Ammoniak und Krystallisation der freien Base aus Alkohol in farblosen, diamantglänzenden rhombischen Prismen erhalten wird. Sie ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether. (*Liebig's Ann. Chem.* 210, 105.) C. J.

**Ueber die Erkennung und Unterscheidung von Kiesel-, Thon- und Beryllerde etc. durch das Mikroskop** berichtet

H. Reinsch. Die Anwendung des Mikroskopes zur chemischen Untersuchung der Mineralien macht täglich grössere Fortschritte. Bei der Beobachtung kommt es vorzüglich auf die richtige Verdünnung der Lösungen an. Man bereitet sich eine vierprocentige Lösung des zu untersuchenden Salzes und verdünnt diese mit destillirtem Wasser zur zwei- und einprocentigen Lösung. Von diesen drei Lösungen bringt man je 3 Tropfen (einen grösseren und 2 kleinere) auf die Probegläschen, lässt eindunsten und betrachtet sie hierauf unter dem mit Polarisationsapparat versehenen Mikroskope bei hellem und dann bei nach und nach verdunkeltem Sehfelde. Unter allen Stoffen bildet die Kieselerde die mannigfaltigsten und schönsten Formen, welche täuschend Pflanzenformen ähnlich sind und öfters die verschiedenartigsten 5blättrigen Blumenformen in den glänzendsten Farben darstellen. Um diese Formen zu erhalten bringt man einen Tropfen einer vierprocentigen Kaliumwasserglaslösung auf dem Objectgläschen mit einem Tropfen einer zweiprocentigen Natriumbicarbonatlösung zusammen; bei  $90^\circ$  Drehung des Nikols betrachtet, glänzen dieselben in den herrlichsten prismatischen Farben. Vermischt man einen Tropfen vierprocentiger KieselerdeLösung mit einem Tropfen einprocentiger Natriumbicarbonatlösung, so erhält man keine Pflanzenformen, sondern polarisirende Kugeln, welche bei  $90^\circ$  Drehung des Nikols ein dunkles Kreuz zeigen, welches bei  $0^\circ$  Drehung fast verschwindet oder in ein grüngesfärbtes Kreuz übergeht.

Die geringsten Spuren von  $\text{SiO}_2$  lassen sich auf diese Weise in einem Mineral erkennen, wenn man die kleinste Probe im Platintiegel mit einem Stückchen KOH schmilzt, mit wenig  $\text{H}_2\text{O}$  aufnimmt und einen Tropfen der klaren Lösung auf ein Objectgläschen auf angegebene Weise bringt.

Die Thonerde lässt sich auch leicht erkennen. Ein Tropfen einer vierprocentigen Alaunlösung hinterlässt kugelförmige Krystalle, welche bei  $90^\circ$  Drehung ein weisses, aus Strahlenbüscheln gebildetes Kreuz zeigen. Eine zweiprocentige alkalische ThonerdeLösung wie bei  $\text{SiO}_2$  mit einprocentiger Natriumbicarbonatlösung versetzt, hinterlässt eigenthümliche Kugeln, welche bei  $90^\circ$  Drehung sammtschwarz mit einem weissen Kreuze erscheinen.

Ein Tropfen einer vierprocentigen Beryllsulfatlösung hinterlässt grosse Sterne, deren farnkrautähnliche Blätter sich über die ganze Fläche des Tropfens ausbreiten; der Stern in der Mitte glänzt bei  $90^\circ$  in den prismatischen Farben. Die Formen der Beryllerde können mit keinem andern Stoff verwechselt werden.

Die Alkalien können ebenfalls bestimmt und sicher durch das Mikroskop erkannt werden, am besten in der Form der Sulfate in vierprocentiger Lösung. Kaliumsulfat erscheint bei  $0^\circ$  Drehung in nicht scharf begrenzten rhombischen Tafeln, welche bei  $90^\circ$

Drehung blaue Ränder mit gelben oder rothen Flecken zeigen und mit keinem andern Alkali verwechselt werden können.

Lithiumsulfat bildet aus prismatischen Nadeln zusammengesetzte Krystallbüschel, die bei  $0^\circ$  Drehung schöne Farben zeigen und ein blaues Kreuz, welches bei  $90^\circ$  in ein schwarzes Kreuz übergeht. Aus der Asche einer einzigen Cigarre liess sich das Lithium bestimmt nachweisen.

Das Uransulfat zeigt von allen Metallen die schönsten Formen; sie gleichen täuschend prachtvoll buntgefärbten A stern und Kornblumen, seltener kommen briefconvertähnliche Formen mit sammetblauen schmälern und purpurfarbigen breiteren Dreiecken vor. (*Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2325.*) C. J.

**Den Tripolith** der Gebr. von Schenk in Heidelberg untersuchte Th. Petersen und fand folgende Zusammensetzung:

Sand . . . . .	1,40
Schwefelsauren Kalk . . . . .	74,90
Kohlensauren Kalk . . . . .	4,61
Kohlensaure Magnesia . . . . .	4,15
Lösliche Kieselsäure nebst etwas Thonerde	1,35
Kali, Natron . . . . .	Spuren
Eisenoxyd . . . . .	0,54
Kohle . . . . .	11,44
Wasser . . . . .	2,86.

Die gefundene Magnesia ist im frisch gebrannten Materiale wohl theilweise als  $MgO$  vorhanden. Das Tripolith ist demnach nichts anderes, als ein durch etwas  $CaCO^3$ ,  $MgCO^3$  und Sand unreinigter Gypsstein, der mit beiläufig  $\frac{1}{10}$  seines Gewichts Kohle oder Koaks mässig gebrannt worden ist. Für Wasser ist er nicht undurchdringlicher wie Gyps und seine gerühmte rasche Erhärtung je nach der Behandlungsweise und verwendeten Wassermenge wechselnd.

Festigkeitsproben, welche Verfasser mit Körpern aus Tripolith und Sand und solchen aus Portland-Cement und Sand anstellte, fielen entschieden ungünstig für den Tripolith aus.

Auch die Aussenseite des kleinen Tripolithtempels auf der frankfurter Ausstellung hat sich nach wenigen Monaten nicht vortheilhaft verändert. Sie bröckelte theilweise ab und wurde dunkel gefärbt, weil ein Theil des Gypses von Regen ausgewaschen wurde und Kohle zurückgeblieben war. Bei der Billigkeit von Gyps und Cement ist der Preis des Tripoliths ziemlich hoch zu nennen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2361.*) C. J.

**Mikroskopische Mehprüfung.** — Es ist bekanntlich nicht leicht, ein Gemisch verschiedener Mehlsorten mit Bestimmtheit zu unterscheiden und wurde schon von Wiesner und Elsner darauf

hingewiesen, dass die mikroskopische Untersuchung auch die im Mehle enthaltenen Gewebeelemente umfassen müsse. Diese Gewebeelemente zu sondern ist Chr. Steenbuch gelungen. Sein Verfahren fusst auf der schon lange bekannten Thatsache, dass eine Lösung von Diastase Stärkekleister binnen kurzer Zeit in Dextrin und Maltose umwandelt. Nach geschehener Umwandlung wird die Lösung abgossen und aus dem Bodensatz, welcher ausser Gewebetheilen eine beträchtliche Menge Eiweissstoffe enthält, könnten die letzteren mit verdünnter Natronlauge entfernt werden.

Zur Darstellung der Diastaselösung werden 20 g. gemahlenes Malz mit 200 g.  $H^2O$  unter mehrmaligem Schütteln eine Stunde hingesetzt und dann filtrirt. 10 g. der Mehprobe werden mit 30—40 g.  $H^2O$  zu einem Brei angerührt, in ein Becherglas gebracht und unterm Umrühren 150 g. kochendes Wasser hinzugesetzt. Hierdurch tritt Kleisterbildung ein, da die Temperatur auf 75—80° steigt. Man lässt auf 55—60° erkalten, fügt 30 g. filtrirten Malzauszug hinzu, rührt um und hält das Becherglas auf dem Wasserbade 10 Minuten lang auf 55—60°. Das Gemisch wird dann in eine grössere Wassermenge gegossen, man dekantirt einige Male und übergiesst zuletzt den Bodensatz mit einer 1procentigen Natronlauge. Das Gemisch wird umgeschüttelt, wodurch die amorphen, eiweissartigen Stoffe sich mit gelber Farbe lösen, dann wieder in eine grössere Wassermenge gegossen; der ausgeschiedene Bodensatz enthält nun mit Ausnahme der Stärke die in dem Mehl enthaltenen organisirten Bestandtheile in unveränderter Form. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 14, 2449.) C. J.

**Ueber das Gift der Brillenschlange** theilte Gautier der Académie de Médecine als Resultat seiner Versuche folgende Beobachtungen mit: 1 Millig. dieses Giftes in  $\frac{1}{4}$  C.C. Wasser gelöst und unter die Haut eines Sperlings eingespritzt, tödtete denselben in 9—12 Minuten. Das Gift konnte bis zum Sieden erhitzt werden, ohne seine Wirksamkeit zu verlieren. Der in Alkohol lösliche Theil desselben ist keineswegs ungefährlich. Tannin hemmt die Wirkung des Giftes, vernichtet sie jedoch nicht. Eisenchlorid verzögert nur seine Wirkung. Silbernitrat mildert und verlangsamt beträchtlich die Einwirkung des Giftes, ohne sie jedoch gänzlich zu verhindern. Die Oele von Pfefferminz, Thymian, Kamille, Baldrian und Nelken besitzen keinen hemmenden Einfluss auf die Wirkung des Giftes. Ammoniak, welches man immer gegen die Bisse der Viper empfiehlt, lässt hier den Vergiftungserscheinungen ihre ganze Macht.

Die fixen Aetzkalkalien haben indessen eine wirklich spezifische Einwirkung auf das Gift. In einer Menge von 15 Millig. im C.C. vermindern Ammoniak und die Carbonate von Natron und Kali die Wirkung des Giftes nur unmerklich. Setzt man

jedoch von Aetzkali oder Aetznatron so viel zu, wie man bedürfen würde, um eine gleiche Menge Schwefelsäure zu sättigen, so verliert das Gift vollständig seine Wirksamkeit. Hat man von dem Gift mit Aetzkali genau gesättigt, so kann einem Vogel 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Millig. davon eingespritzt werden, ohne dass sich ausser Müdigkeit, Trauern und Schwerathmen, was sich jedoch bald wieder verliert, irgend etwas besonderes bei ihm beobachten lässt. Die Einwirkung der Aetzkalkalien in sehr geringer Menge ist um so beachtenswerther, da Aetzammoniak und die alkalischen Carbonate sie hier nicht zu ersetzen vermögen. (*L'Union pharmaceutique*. Vol. 22. pag. 458.) C. Kr.

**Gegen das gelbe Fieber wird Salicylsäure** von Dr. Walls White im Glasgow Medical Journal empfohlen. Derselbe betrachtet mit der Mehrzahl der amerikanischen Aerzte das gelbe Fieber als eine endemische Krankheit von einer mit der Gährung verwandten Natur, sehr wahrscheinlich durch eine mikroskopische Vegetation charakterisirt. Bekanntlich wird es durch gewisse lokale Zustände erzeugt: — eine hohe, längere Zeit andauernde Temperatur, — ausserordentliche Feuchtigkeit der Luft, — Nachbarschaft des Meeres oder eines grossen Flusses, — Gegenwart organischer, vegetabilischer in Zersetzung begriffener Massen. —

Verf. versuchte nun Salicylsäure als vorbeugendes und verhütendes Mittel zu verwenden und instruirte demgemäss einen Schiffs-Kapitän, der nach Brasilien segelte und 3 Wochen lang im Hafen von Rio de Janeiro blieb. Dort herrschte gerade das gelbe Fieber, so dass unter den auf der Rhede liegenden 150 Schiffen es keins gab, das nicht fast täglich 2 bis 4 von der tödtlichen Krankheit Ergriffene hatte. Der Kapitän gab jedem seiner Mannschaft täglich 5 Gran (= 0,324 g.) Salicylsäure in der gewöhnlichen Menge citronensaurer Limonade und erlangte hierdurch die besten Resultate. Als jedoch der Salicylsäurevorrath zur Neige gehen wollte, wurde die Vertheilung unterbrochen, um den Restvorrath für dringende Fälle aufzubewahren. Sofort zeigten sich bei mehreren Matrosen Krankheitssymptome des gelben Fiebers. Auf den einstimmigen Wunsch der Mannschaft beeilte sich der Kapitän sofort wieder, die Salicylsäureabgabe aufzunehmen und seine Abfahrt zu beschleunigen.

Ein anderes Schiff, welches Dr. Whites Vorschriften genau befolgte, konnte in der Zeit, als eine Epidemie des gelben Fiebers herrschte, 7 Wochen lang einem ganz mit Kranken belegten Hospital gegenüber verweilen, ohne dass ein einziger seiner Matrosen von der Krankheit ergriffen wurde. Diese kleinen Gaben von 0,19 bis 0,65 g. Salicylsäure werden gern genommen, da sie den Geschmack der Limonade nicht ändern. Verf. legt mit Recht diesen Versuchen grossen Werth bei und empfiehlt sehr, dieselben auf

geeignete Weise fortzusetzen. (*Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique*. 9, 81. pag. 425. *Journ. d'hygiène*.) C. Kr.

### Behandlung der Mandelbräune mit Natriumcarbonat.

Dr. Giné, Professor an der chirurgischen Klinik in Madrid versichert, dass die wiederholte Anwendung von Natriumbicarbonat auf die Mandeln sich einer unbestreitbaren Wirksamkeit bei Mandelbräune erfreut. Dasselbe wird entweder durch Einblasen mit Hülfe eines Papierröhrchens oder von dem Kranken selbst mit dem Finger auf die Mandeln gebracht. Dr. Giné zählt die Fälle der auf diese einfache und schnelle Weise geheilten Mandelbräunen nach Dutzenden. In keinem Falle bleibt die Anwendung des Natriumbicarbonates ganz erfolglos; sehr häufig erzielt man die Heilung bereits im Verlaufe von 24 Stunden. Gewöhnlich beobachtet man augenblickliche Erleichterung. Jedenfalls braucht man nicht lange zu warten. Die Anwendung des Mittels ist immer zu empfehlen, auch in der als Vorläufer der Mandelbräune auftretenden Periode, um die Krankheit nicht zur vollständigen Entwicklung kommen zu lassen. Dr. Giné betrachtet das Operiren der geschwollenen Mandeln als unnöthig, da dieser krankhafte Zustand zuverlässig in einer relativ kurzen Zeit durch häufige Anwendung von Natriumbicarbonat überwunden werden kann. (*Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique*. Sept., 81. p. 426. *Presse médicale belge*.) C. Kr.

### Für das Aufsuchen von Jod in Brommetallen theilt

A. Leclerc ein einfaches Verfahren mit. Bekanntlich sagen die chemischen Abhandlungen, wenn sie von Brom und Jod reden, dass dieselben Benzin, Chloroform und Aether färben. Verf. fand nun, dass sich das Benzin gegen Brom und Jod verschieden verhält. Während es sich mit dem Jod verbindet und eine schöne violette Färbung giebt, entfärbt es mit Brom die Lösung vollständig und erscheint wohl etwas trübe, doch keineswegs gefärbt. Von dieser Bemerkung ausgehend ist es sehr leicht, Spuren von Jod in den Brommetallen aufzufinden. Nachdem in eine Lösung von Bromkalium ein Tropfen einer sehr verdünnten Lösung von Jodkalium gebracht und mit Hülfe von Chlor beide Metalloide von ihrem Metalle getrennt worden waren, wurde mit Benzin eine prächtige Amethyst-Färbung erhalten. Dieselbe Bromkaliumlösung gab, jedoch ohne Jodzusatz, und sonst auf dieselbe Weise behandelt, keine Färbung, sondern nur eine leichte Trübung des Benzins. Dieses Verfahren hat den Vortheil viel schneller als das von Jorissen vorgeschlagene zu sein und überdies eine grosse Empfindlichkeit zu besitzen. (*Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique*. No. 10, 81. pag. 474.) C. Kr.

## C. Bücherschau.

---

Die wichtigsten essbaren, verdächtigen und giftigen Schwämme mit naturgetreuen Abbildungen derselben auf 12 Tafeln in Farbendruck, zusammengestellt im Auftrage des k. k. niederösterreichischen Landes-Sanitätsrathes von Dr. Friedrich Wilhelm Lorinser, k. k. Sanitätsrath und Director des k. k. Krankenhauses Wieden. Zweite Auflage. Wien, 1881. Eduard Hölzel. 88 S. in gr. 8.

Ein rein für das Practische geschriebenes Werkchen, dessen Schwerpunkt in den Abbildungen liegt. Dieselben stellen 77 der bekannteren essbaren und giftigen Pilze dar in so vorzüglicher Ausführung, dass wir kaum ein schöneres populäres Werk dieser Art gesehen zu haben meinen. Wahre Charakterbilder, die uns ungemein anmuthen und gewiss nicht verfehlen werden, selbst dem Unkundigen eine getreue Vorstellung von dem äusseren Habitus des Schwammes beizubringen und ihm, mit Hülfe der leicht verständlichen Beschreibung, die richtige Bestimmung der Art wohl in den meisten Fällen zu ermöglichen.

In durchaus populärer Sprache verbreitet sich Verf., nach kurzer Einleitung, über die Stellung der Pilze in der Pflanzenwelt, ihren Bau, ihre Eintheilung, ihr Vorkommen und über das Sammeln und Zubereiten derselben für die Küche. Im speciellen Theil werden die einzelnen Arten kurz beschrieben, unter Zugrundelegung von Elias Fries, „*Hymenomyces europaei, Upsaliae 1874*“; bei den essbaren Pilzen werden noch jeder einzelnen Art Regeln für ihre Zubereitung hinzugefügt.

Möge dies treffliche Werkchen, das nun auch ins Ungarische, Czechische und Croatische übersetzt wurde, auch im deutschen Reiche eine möglichst weite Verbreitung finden!

*A. Geheeb.*

---

Caspari, N., Dr., Die Trinkwasserfrage im Allgemeinen und in Rücksicht auf die Trinkwasser-Verhältnisse der Stadt Düren. Düren 1881. Hamel'sche Buchhandlung.

Der Verfasser hat in dem kleinen Buche nicht weniger als 118 Analysen von Wasserproben der Brunnen aus Düren selbst, aus der Umgebung, vom Rhein und der Roer nach den für die Beurtheilung der Gesundheitspflege eingeführten Grundlagen untersucht und somit dem Orte einen sehr schätzenswerthen Dienst geleistet.

Das Ergebniss bei den Pumpbrunnen ist das überall beobachtete der schreiensten Verunreinigung, welche nach der Erkenntniss schon genügen sollte, die Nothwendigkeit von reinem Trinkwasser zu beweisen.

Lebende Organismen wurden in 24 Proc. derselben nachgewiesen; 58 Proc. enthielten Ammoniak, 49 Proc. salpetrige Säure, 49 Proc. enthielten mehr als 27 Millig. Salpetersäure im Liter, 95 Proc. mehr als 35,5 Millig. Chlor im Liter, 67,8 Proc. hatten mehr als 18 Härtegrade! u. s. w.

Verfasser wählt hierbei als Grenzzahlen die von Tiemann oder mir aufgestellten, ich möchte hierbei nur erwähnen, dass die von mir festgehaltenen Grenzzahlen sich auf das Vorkommen reiner Quellen in den verschiedenen Gebirgsformationen beziehen und darin keinem Wechsel unterliegen. Ich halte diese Unterlage als die allein richtige, wissenschaftlich begründete; andere Zahlen sind stets auf örtliche Verhältnisse zu beziehen. Für jeden Ort sollten aber als Norm derartige reine Quellen der näheren oder entfernteren Umgebung aufgesucht werden.

Was aber das Buch noch werthvoller macht und für weitere Kreise brauchbar, sind die einleitenden Worte, von dem Verfasser selbst bezeichnet: „Ein Wort zur Belehrung und Beherzigung.“

Hier werden die Ansichten der verschiedenen Kreise verglichen, das Grundwasser mit dem Pumpbrunnen und deren verwerflichen Zuflüssen beleuchtet, das Auftreten der Pilze besprochen, namentlich nach den neuesten und wichtigsten Forschungen von Cohn. Zahlreiche Beispiele finden sich verzeichnet über die nachgewiesene Verbreitung ansteckender Krankheiten durch verunreinigtes Brunnenwasser und endlich werden auch mit vollem Rechte die schon errungenen Beweise der verminderten Sterblichkeit, hervorgerufen durch Wasserleitung und Canalisation, hervorgehoben und so besitzt die mühevollen Arbeit eine jedem Sachverständigen willkommene Bedeutung für die immer mehr sich aufdrängende Beschaffung von reinem Trinkwasser, reiner Nahrung.

Dr. E. Reichardt.

## Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente beim Unterrichte an niederen und höheren Schulen für Lehrer und Studierende von Dr. Rudolf Arendt. I. Band. 3. Lieferung.

Die in der vorigen Lieferung begonnene, bis zum 18. Versuche beschriebene Prüfung der physikalischen und chemischen Eigenschaften der wichtigsten und verbreitetsten Rohstoffe und Fabrikate wird in dieser Lieferung bis zum 340. Versuche fortgesetzt. Dieselben sind zum Unterrichte in Schulen bestimmt, können daher weder ein Verständniss für die im Experimente erscheinenden Vorgänge voraussetzen, noch solches hier vollständig zu bieten versuchen, da hierdurch die Einfachheit und Uebersichtlichkeit des Gebotenen verloren gehen und eine gründliche Belehrung in der gegebenen kurzen Zeit doch nicht erreicht werden würde. Der Zweck dieser Versuche ist vielmehr, dem Schüler eine richtige Anschauung der Abstammung, der Veränderungen unter verschiedenen Einwirkungen und der Darstellung derjenigen Materialien zu geben, welche zu Bedürfnissen des practischen Lebens geworden sind. Danach ist auch die Auswahl getroffen, welche nicht der Anordnung chemischer Lehrbücher entspricht, sondern den Lehrern nach Ermessen gestattet, Aenderungen, Auslassungen oder Einschaltungen vorzunehmen. Fast jeder Versuch ist mit einer oder mehreren Original-Abbildungen versehen, welche das Experiment selber, die erforderlichen Utensilien und Materialien und die Manipulationen in einer Weise darstellen, dass der Sachkundige überall dem Practiker begegnet. Sogar die daneben stehenden Gefässe der Chemikalien sind mit deutlicher Signatur versehen, so dass ohne Kenntniss des Textes ein Blick auf die Zeichnung zeigt, worum es sich handelt.

Dieser Versuchsreihe folgen Beschreibung und Abbildung der Einrichtung eines entsprechenden transportablen Auditoriums mit allen erforderlichen Apparaten nebst Anschaffungskosten derselben und zwar für zwei verschiedene Grössen: I. Ausrüstung für den niederen Cours. 1) Apparate für bestimmte Versuche, 2) Apparate zu mehrfacher Benutzung und 3) Mineralien und Reagentien. II. Vollständige Ausrüstung für die erste Grösse 1., 2. und 3. derselben entsprechend. Für die Mineralien, Chemikalien und Sammlungsobjecte ist die Art und Grösse passender Gefässe und die zweckmässige Aufstellung derselben angegeben. Der



Werth dieser Fingerzeige für Diejenigen, welche keine Universität besuchen können, sondern auf Selbststudium angewiesen sind, liegt auf der Hand.

Als Anhang bringt diese Lieferung das Vorwort und die Einleitung zum ganzen Werke, welche 105 Seiten umfassend als Separatabdruck mit ihrem Hauptzwecke als Titel erscheinen müssten, weil sie dann denselben gewiss noch vollständiger erfüllen würden. Dieser Zweck ist die Geltendmachung der Naturwissenschaften, speciell der Chemie, als Lehrgegenstand aller Schulen, welche noch von so manchem Pädagogen bekämpft wird, wohl meist aus Unkenntniß des eigentlichen Wesens der Chemie. Die Verkenntung und Zurücksetzung der Naturwissenschaften hinter die s. g. Geisteswissenschaften datiren von dem Bruche der ersteren mit der Philosophie, seit diese durch Hegel auf unverfolgbare Abwege gerieth, die Schule aber keine Wahl hatte, ihrem alten klassischen Bildungsfundamente treu bleiben musste. Die von den Fesseln müßiger Speculationen befreiten Naturwissenschaften entfalteten sich seitdem zu einer Macht und Bedeutung für die Bildung des Geistes wie für das practische Leben, dass die Philosophie und die Pädagogik dieselben nur zu ihrem eigenen Schaden aus ihrem Kreise länger ausschliessen konnten. Der Bruch zwischen beiden Richtungen besteht noch heute, wenn er auch weniger absichtlich und schroff herausgekehrt, sondern vielmehr beiderseits die Nothwendigkeit einer Verständigung erkannt wird. Der Verfasser baut nun zu letzterer für die Schule eine Brücke. Die Abfindung mit der Philosophie will er den Fachgelehrten überlassen, den Schülern nur die feststehenden Thatsachen bieten. Er entwickelt auf das Eingehendste, wie Physik und Chemie in den pädagogischen Aufgaben: der Anschauung, der Beobachtung und Begriffsbildung, mindestens dasselbe leisten, als die Geisteswissenschaften. Weiter führt er im Vergleiche mit Sprachforschung und Geschichte aus, wie die Naturwissenschaften in der Auffindung von realen Ursachen oder Gesetzen durch Zusammenfassen gleichartiger Ereignisse in weit überlegenem Maasse dem Verstande Gelegenheit zur Uebung bieten. Er nennt die Chemie die Schule der logischen Induction, welche keine andere Disciplin in gleichem Maasse gewährt. Durch sie werde erst das gesammte Bildungs- und Erziehungsmaterial zu völliger Abrundung ergänzt.

Den Vorwurf mangelnder Gemüthsanregung widerlegt d. V. durch den Nachweis, wie gerade den Naturwissenschaften das Streben nach Wahrheit eigen ist und den Unterricht in denselben namentlich für diejenigen Gefühle, welche ihre unmittelbare Wurzel in der Intelligenz haben, anregend, ordnend und disciplinirend wirkt und vor Allem geeignet ist, Klarheit in das Gefühlsleben zu bringen, dasselbe mit der Intelligenz in Einklang zu setzen und abzugleichen. Insofern die Geisteswissenschaften gerade diese Richtung des Gemüthslebens weniger auszubauen in der Lage sind, vielmehr auf die Cultur der höheren moralischen Gefühle wie Theilnahme, Mitgefühl, Liebe, Verehrung, Begeisterung etc. hingewiesen sind, treten erstere auch hier wiederum für letztere ergänzend auf und helfen somit den erzieherischen Beruf der Schule fördern.

Im Schlusscapitel der Einleitung behandelt d. V. die von ihm selber in langjähriger Erfahrung gewählte und erprobte Lehrmethode der Chemie für die Schule. Er giebt der synthetischen Methode vor der analytischen den Vorzug, da erstere beim Schüler weniger voraussetzt und demselben während der Arbeit einen weiteren Gesichtskreis bietet.

Jena.

Dr. C. Gänge.

### „Studien über den Inhalt von Ovariencysten“

hat Dr. Méhu, Spitalapotheker an der Charité in Paris jüngst in den „Archives générales de médecine“ veröffentlicht und es liegt uns ein Separatabdruck dieser Abhandlung vor. Auf den interessanten Inhalt derselben geht Referent um so lieber etwas näher ein, als er selbst im Band II. des Archivs von 1879 auf pag. 307 Mittheilungen über den gleichen Gegenstand gemacht hat, welcher

ja nicht mehr ausserhalb des pharmaceutischen Untersuchungsgebietes liegt. Méhu hat Hunderte solcher Ovariencystenflüssigkeiten untersucht und schon deren äusseres Ansehen ungemein verschieden gefunden. Meistens farblos, wohl auch mehr oder minder gelblich, finden sie sich doch nicht selten roth bis braun gefärbt, je nach Menge und Datum eines stattgehabten Blutergusses, ja mitunter rhabarbergelb oder grün durch einen Gehalt an Gallenfarbstoff; Opalescenz und Dichroismus kommen nur ganz vereinzelt vor. Völlige Durchsichtigkeit ist eine Ausnahme, in der Regel sind sie trüb, häufig sogar milchig. Ihre Consistenz ist bald die des Wassers, bald die von Blutserum oder selbst von Hühnereiweiss. Durch die Einwirkung zugesetzten oder bei ihrer eigenen Fäulniss entstehenden Ammoniaks werden sie dick, zähe, gallertartig. Ihr Gehalt an festen Stoffen steht in keiner Beziehung zu ihrer Consistenz und scheint auch ganz unabhängig zu sein vom Alter des erkrankten Individuums.

Die Flüssigkeitsmenge, welche bei 36 Punktionen von Ovariencysten erhalten wurde, betrug im Minimum 220 g., im Maximum 38.000 g., sowie im Durchschnitt das respectable Gewicht von 6450 g. Ihr Gehalt an Trockensubstanz schwankt zwischen 10 und 150 g., der Glührückstand zwischen 7 und 9 g. pro Kilo filtrirter Flüssigkeit, ohne dass sich irgend ein bestimmtes Verhältniss zwischen den organischen Bestandtheilen und den anorganischen Salzen ergeben hätte. War die Flüssigkeit selbst durch Blut tingirt, so hatte auch die erhaltene Asche eine röthliche Farbe.

Bei einer und derselben Punktion sind die zuletzt ausfliessenden Flüssigkeitsmengen auch die reichsten an Trockengehalt. Dann und wann beobachtet man Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium als Producte begonnener Fäulniss. Suspendirte Gewebeelemente verschiedener Art sind eine häufige Erscheinung, ihre Menge kann bei der Unthunlichkeit vollständiger Filtration nur aus der Differenz des Trockensubstanzgehaltes zwischen unfiltrirter und abfiltrirter Flüssigkeit berechnet werden.

Fettkügelchen findet man bald isolirt, bald zu Gruppen vereinigt, bald flüssig, bald fest, nur selten in einer ein Gramm per Kilo Flüssigkeit übersteigenden Menge. Noch viel geringer ist der Gehalt mancher Cystenflüssigkeiten an Cholesterin, welches übrigens keineswegs immer gefunden wird. Relativ ergiebig hieran ist die erste Punktion alter Cysten, doch auch hier finden sich im Kilo nie über 0,3, meist aber 0,1. Doch ist der Nachweis gerade dieses Körpers von ganz besonderem Werth für die differentielle Diagnose, da derselbe bisher eben nur in incystirten und nie in peritonealen Flüssigkeiten beobachtet worden ist.

Méhu glaubt drei Gruppen von Ovariencystenflüssigkeiten unterscheiden zu müssen und rechnet der ersten Gruppe diejenigen zu, welche gelblich gefärbt sind, sich tropfen lassen, und bei 100° eingedampft und getrocknet mindestens 20 g. Rückstand per Kilo ergeben, und nebenbei bemerkt auch am häufigsten vorkommen. Es sind dies seröse Flüssigkeiten im engeren Sinn, welche oft eine so grosse physikalische und chemische Uebereinstimmung mit ascitischen Producten zeigen, dass häufig genug als einziges Unterscheidungsmerkmal die nach 24stündigem Stehen bei letzteren stattfindende Ausscheidung weniger Centigramme elastischer Fibrinfäden übrig bleibt, während in der Flüssigkeit von Ovariencysten freiwillig coagulirendes Fibrin immer fehlt. Findet also Bildung von Fibrinfäden statt, so ist die betreffende Flüssigkeit nicht einer Cyste entnommen, dagegen ist ein Schluss auf nicht ascitischen Ursprung nicht gestattet, wenn die Bildung der Fibrinfäden ausbleibt, denn man hat schon öfter das Ausbleiben ihrer Abscheidung auch bei unzweifelhaft ascitischen Producten beobachtet. Das Verhältniss liegt somit hier ähnlich, wie bei der Spiegelberg'schen Paralbuminreaction, wo das Ausbleiben derselben das Vorliegen einer Cystenflüssigkeit ausschliesst, während ihr Eintreten noch nicht unbedingt für solches entscheidet. Noch ist zu bemerken, dass diese Cystenflüssigkeiten manchmal über 70 g. Verdunstungsrückstand per Kilo hinterlassen, was bei peritonealen nie vorkommt. In je kürzeren Zwischenräumen die Punktionen erfolgen, um so ärmer ist die Cystenflüssigkeit an festen Stoffen, und sind hierbei dann die anorganischen wasserfreien Salze mit etwas weniger als 8 g., bei seltenen Punktionen

mit etwas über 8 g. theilhaft. Diese Art von Flüssigkeiten reproducirt sich meist sehr rasch wieder.

Zur zweiten Gruppe rechnet Méhu die farblosen, sehr dünnen Cystenflüssigkeiten, welche nur Spuren von coagulirbarem Eiweiss enthalten und beim Verdunsten nicht über 18 g. Rückstand per Kilo hinterlassen. Dieselben reproduciren sich nur ausnahmsweise und in langen Zwischenräumen und jedenfalls nicht innerhalb der nämlichen Cystenabtheilung. Beim Erhitzen entweicht Kohlensäure in wenigen Blasen, reichlicher auf Zusatz von Essigsäure. Sie rührt von der Zersetzung neutraler Alkalicarbonate her. Weder Essigsäure noch Salpetersäure geben damit Eiweissausscheidung und niemals enthalten sie Cholesterin.

In der dritten Gruppe endlich bringt Méhu die fadenziehenden Cystenflüssigkeiten unter, welche sich nicht tropfen lassen, sondern einen mehr oder minder gallertartigen Block bilden und stets über 18 g. Verdunstungsrückstand pro Kilo liefern. Derselbe beträgt bei 190° getrocknet mindestens 20 g., worunter 7 bis 9 g. unorganische Salze. Cholesterin enthalten sie im Allgemeinen selten und nur dann, wenn die Cyste, welcher sie entstammen, länger als 6 Monate bestanden hat. Entgegen der seitherigen Annahme, dass solche Ovarienzystenflüssigkeiten neben Albumin und Paralbumin auch Mucin enthalten und dass gerade diesem der gelatinöse Zustand zuzuschreiben sei, setzt Méhu den letzteren ausschliesslich auf Rechnung des Paralbumins, welches ausserdem die schwierige Filtrirbarkeit bedinge und durch ein vierfaches Alkoholvolum in Gestalt einer elastisch faserigen, nicht flockigen Masse gefällt werde, die sich in Wasser wieder zu einer der ursprünglichen ähnlichen, wohl durch Erhitzen aber nicht durch Essigsäure coagulirbaren Flüssigkeit auflöse. Dieses Verhalten schliesse die Annahme der Gegenwart von Mucin aus. Uebrigens sind diese fadenziehenden Cystenflüssigkeiten keine eigentlichen Lösungen des Paralbumins, welches sie vielmehr in sehr feiner Vertheilung enthalten, weshalb sie dann auch nach längerem Stehen nicht mehr homogen erscheinen, sondern in den oberen Schichten wesentlich dünnflüssiger erscheinen.

Dies in wenigen Umrissen das Hauptsächliche aus der Arbeit Méhu's, welche auf eine sehr grosse Zahl von Beobachtungen und Untersuchungen basirt ist.

Heidelberg, im December 1881.

Dr. *Vulpinus*.

## „Erste Ergebnisse von Studien über die Bildung von Farbstoffen auf electro-chemischem Wege“

betitelt sich eine als hübsches mit Zeichnungen versehenes Quartheft von Friedrich Goppelsröder in Basel anlässlich der Pariser electrischen Ausstellung herausgegebene Abhandlung, welche er seinen dort ausgestellten Producten beigegeben hat. Schon im Jahr 1875 hat der Verfasser an die „Industrielle Gesellschaft“ in Mülhausen folgende Mittheilung gelangen lassen:

„Der Unterzeichnete, seit sechs Monaten mit der Wirkung des galvanischen Stromes auf organische Körper und besonders diejenigen der aromatischen Reihe beschäftigt, hat schon eine grosse Anzahl electrolytischer Reactionen dieser Körper beobachtet, welche beweisen, dass bei der Electrolyse der Benzolderivate sich bald am positiven, bald am negativen Pol Farbstoffe bilden. Der Unterzeichnete ist überzeugt, dass bei Verwendung einer billigen Electricitätsquelle, z. B. einer zur Electrolyse eingerichteten Gramme'schen electro-dynamischen Maschine man aus Körpern der aromatischen Reihe wohlfeile Farbstoffe herstellen können.“

Seither hat Dr. Goppelsröder diese Aufgabe, die er sich gestellt, rastlos verfolgt, wenn gleich immer ohne Gramme'sche Maschine und beschränkt auf eine Batterie von Leppin und Masche in Berlin mit 16 Zink-Kohle-Plattenpaaren von 18,5 Cm. Höhe, welche in eine Lösung von Kaliumbichromat und

Schwefelsäure tauchen, sowie auf eine zweite von Desaga in Heidelberg gelieferte Bunsen'sche, deren Zinkelemente bei 8 Cm. Durchmesser, 18 Cm. Höhe besaßen. Die Leitungsfähigkeit der der Electrolyse unterworfenen Flüssigkeit wurde durch Zusatz von etwas Schwefelsäure erhöht, wobei regelmässig die Bildung von Ueberschwefelsäure constatirt werden konnte. Bis jetzt ist es noch nicht gelungen die Erzeugung des gewünschten Farbstoffs und seine Fixirung auf der Faser in einer einzigen Operation zu erzielen, doch bildet die Erreichung dieses letzten Postulats den Gegenstand fortgesetzter Versuche und Bemühungen. Als Material für Arbeitsgefässe dienten Glas, Porcellan und Platin, während als Electroden Kohle, Platin und Blei benutzt wurden. Den Electrolyt bildete das Wasser der Lösung, dessen am positiven Pol freiwerdende Sauerstoffatome im Entstehungsmoment oder als Ozon auf die in Farbstoffe überzuführenden Verbindungen wirken, sei es durch Wasserstoffentziehung oder durch directe Oxydation. Auf diesem Wege ist es Goppelsröder gelungen, die Salze von Anilin, Toluidin und ihrer Mischungen, sowie diejenigen des Methylanilin, Diphenylamin und Methyl-diphenylamin, das Phenol und die Naphtylaminsalze in verschiedene Farbstoffe überzuführen. Auch der am negativen Pol auftretende Wasserstoff giebt zu Umsetzungen Veranlassung. So zeigt sich z. B. bei Versuchen mit Naphtylamin die interessante Thatsache, dass am positiven Pol neben Violett und anderen Farbkörpern auch Braun entsteht, während am negativen sich sehr reines Violett bildet.

Goppelsröder verfolgt also das Ziel, mit Hilfe des galvanischen Stromes Wasser oder dessen typische Derivate zu zersetzen und dabei auf dem Wege zu Farbstoffen aus verschiedenen Reihen zu gelangen, dass man dem Wasser die Lösung irgend eines einfachen aromatischen Körpers zusetzt, von dem es bekannt ist, dass er überhaupt färbende Verbindungen liefert. Es sollen somit die gewöhnlich bei der Farbstoffgewinnung benutzten rein chemischen Methoden durch die electrochemische ersetzt, beziehungsweise nachgeahmt werden. Dabei sollen progressive und regressive Metamorphosen im Auge behalten und womöglich diejenigen Fragen ihrer Lösung näher geföhrt werden, welche sich auf die Entstehung der natürlichen Farbstoffe beziehen.

Im Allgemeinen wurde bei den Versuchen von Goppelsröder die Farbstoffbildung auf relativ einfachem Wege erzielt. Besondere Schwierigkeiten ergaben sich nur in vereinzellen Fällen, so z. B. bei der Ueberführung von Anthrachinon, in Alizarin, wobei zwar leicht Oxyanthrachinon, aber nicht regelmässig, sondern nur mitunter, und dann wenig Alizarin erhalten wird, so dass es den Anschein gewinnt, dass letzteres alsbald nach seiner Entstehung wieder weiter metamorphosirt werde. Die Thatsache, dass verschiedene in einer und derselben Lösung befindliche Körper in eingetauchtem Fliesspapier sich bis zu verschiedenen Höhen capillarer Aufsaugung erheben, ist von Goppelsröder häufig benutzt worden, um sich über die Natur eines Gemenges verschiedener Farbstoffe den erwünschten Aufschluss zu verschaffen.

In Paris hatte Goppelsröder ausser 36 Seidemustern, welche mit seinen electrolytisch gewonnenen Farbstoffen gefärbt waren, letztere selbst entweder in Substanz oder in Lösung ausgestellt. Hierunter befanden sich u. A. als Producte der Electrolyse von chlorwasserstoffsäurem Anilin das Emeraldin, ein Zwischenproduct zwischen Anilin und Anilinschwarz, sodann Mischungen von Emeraldin mit Anilinschwarz, wie sie bei fortschreitender Electrolyse entstehen, bis zum rohen und reinen Anilinschwarz. Ferner die Basis des Anilinschwarzes, seine Sulfosäure und ihre alkalische Lösung; ein von der Basis des Anilinschwarzes derivirender rother fluorescirender Körper; als secundäre Producte bei der Electrolyse verschiedener Anilinsalze am positiven Pol erhaltene violette, braune, grüne und rothe Farbstoffe; ein aus salpeterhaltiger Anilinnitratlösung erhaltenes Schwarz, violette, braune und rothe Farbstoffe aus Salzlösungen des Pseudotoluidins, Violett aus Methylanilin; blaue Körper aus Diphenylamin und Methyl-diphenylamin, Braun aus Phenollösungen; Hofmann's Violett aus methylalkoholhaltigen Rosanilinsalzlösungen mit Schwefelsäure und Jodkalium; Violett und Braun aus chlorwasserstoffsäurem Naphtylamin und endlich die schon

erwähnte alizarinhaltige Farbstoffmischung aus Anthrachinon unter Anwesenheit von Aetzkali gewonnen.

Diese gewiss ansehnliche Collection berechtigt sicher zu der Hoffnung, dass man hier vor den Anfängen einer zukunftsreichen Methode und Industrie steht.

Heidelberg.

Dr. Vulpinus.

Meyer's Fach-Lexica. — Lexicon der angewandten Chemie v. Dr. Otto Dammer. Die chemischen Elemente u. Verbindungen im Haushalt der Natur und im täglichen Leben, in der Medicin und Technik, Zusammensetzung der Nahrungsmittel, Industrieproducte etc. Mit 48 Abbildungen. — Lexicon der Handelsgeographie von Dr. Karl Emil Jung. Handels- und Industrieverhältnisse aller Staaten mit den neuesten Ausweisen über Aus- und Einfuhr, Production, Verkehr und zahlreichen statistischen Tabellen. Mit einer Karte des Weltverkehrs. Leipzig, Verlag des bibliographischen Instituts.

Die durch ihr grosses Conversations-Lexicon weit bekannte Verlagshandlung will dem öfters ausgesprochenen Verlangen nach Nachschlagebüchern, welche — im Gegensatz zu dem theuern und umfangreichen Conversations-Lexicon — über einzelne Fächer Belehrung geben, durch Herausgabe einer Reihe Fach-Lexica entgegen kommen. Nach dem Prospect sind deren 38 in Aussicht genommen und es sollen die gesammten Naturwissenschaften, die schönen Künste, Geschichte, Geographie, kurz Alles, was zu wissen angenehm und nützlich ist, hierbei berücksichtigt werden.

Jedes einzelne Lexicon wird von einem Fachmann verfasst mit richtigem Verständniss der Vorkenntnisse, die beim Laien voraussetzen sind. Zwei solcher Lexica — die Titel sind Eingangs genannt — liegen vor, Inhalt und Ausstattung derselben sind gleich vortrefflich zu nennen und der Preis: 5½ Mark für jeden dieser Bände erscheint darnach als ein mässiger.

Dresden.

G. Hofmann.

Das Weltall und seine Entwicklung. Darlegung der neuesten Ergebnisse der cosmologischen Forschung von E. F. Theodor Moldenhauer. Erste Lieferung. Köln, Verlag von E. H. Mayer, 1882.

Der Name des Verfassers, der auf dem Gebiete der Kosmologie ein wohlbekannter ist, darf als Bürge dafür angesehen werden, dass das Buch ein Werk von wissenschaftlicher Bedeutung werden und sich sicher die Theilnahme aller Gebildeten erwerben wird. Dasselbe erscheint in 18 Lieferungen à 80 Pf.; der vorliegenden 1. Lieferung ist ein Prospect angeheftet, wonach der reiche Inhalt des Werkes in folgende Abtheilungen geschieden sein wird: 1) Das All. 2) Das Sonnensystem. 3) Die Erde. 4) Die Sonne. 5) Der Mond. 6) Die Planeten. 7) Feuerkugeln, Meteorite, Sternschnuppen, Kometen. 8) Der Einheitsgedanke im Sonnensystem. 9) Der Stoff und die Kraft. 10) Ballung und Umlauf. 11) Die Drehung. 12) Verdichtung und Ringbildung. 13) Die Entfaltung unserer Planetenwelt. 14) Der „kritische Punkt“ in der Weltkörperentwicklung. 15) Der Gestaltungs-Process des Mondes. 16) Die Constituirung der Erde. 17) Der Erdvulkanismus der Vorzeit. 18) Der Sonnenvulkanismus. 19) Die Eiszeit der Erde. 20) Der Erdvulkanismus der Jetztzeit. 21) Der Ursprung der Meteoritenschwärme. 22) Perspectives.

Dresden.

G. Hofmann.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

17. Band, 2. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

### Beiträge zur Kenntniss pharmaceutisch wichtiger Gewächse.

Von Arthur Meyer, Assistent am pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

#### IV. Ueber *Veratrum album* L. und *Veratrum nigrum* L.

##### Biologie und Morphologie.

Die im Samen steckende Keimblattspitze des hypogäischen Keimpflänzchens von *Veratrum album* geht nach unten allmählich in eine Scheide über, welche das Knöspchen umschliesst. Letzteres entwickelt im Frühjahr entweder zuerst ein weisses Scheidenblatt und dann ein lanzettliches Laubblatt oder sogleich das letztere allein. Nach der Ausbildung dieses ersten Laubblattes birgt die lange Scheide desselben schon wieder ein Scheidenblatt und die zarte Anlage eines Laubblattes. Die Axe treibt dann einige Nebenwurzeln, welche ihr Amt des Tiefertransportirens der Keimpflanze, von dem wir später ausführlicher reden werden, schon während des nun folgenden Winters ausüben, wie die Runzeln bezeugen, welche sie im Frühlinge des dritten Jahres zeigen. Die Hauptwurzel stirbt gewöhnlich im dritten oder vierten Jahre ab, und die Adventivwurzeln des kleinen Rhizoms übernehmen die Function derselben. Die Zahl der Laubblätter hat sich während der Zeit vermehrt, und deren  $\frac{1}{3}$  Stellung tritt deutlich hervor. Auch die Zahl der Scheidenblätter, die jetzt in jedem Frühjahr im regelmässigen Wechsel mit den Laubblättern erscheinen, nimmt zu. So entsteht nach und nach ein unterirdischer Stamm, indem die Achse langsamer unten abstirbt, als sie oben wächst, und man

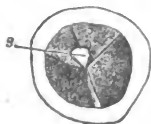
findet deshalb in späteren Jahren die Blattnarben einiger Jahrgänge und die Wurzelkränze der betreffenden Perioden erhalten. Es vergeht nun eine lange Zeit, die man wohl noch zu niedrig auf 30 Jahre schätzen wird, ehe die Pflanze auf dem Höhepunkte der vegetativen Entwicklung angelangt ist, welcher ihr gestattet unter günstigen Bedingungen einen Blütenstand zu erzeugen. Betrachten wir eine solche Pflanze, ehe sie dieses Ziel erreicht hat im Herbst, wenn die Blattspreiten entweder vertrocknet, oder, wie es bei den spontanen Exemplaren gewöhnlich der Fall ist, abgefault sind, so findet man einen im günstigen Falle 6 Ctm. langen, mit Adventivwurzeln besetzten unterirdischen Stamm und eine darauf sitzende Zwiebel, welche eine grössere Dicke hat als der Stamm. Diese Zwiebel — Fig. 1 —

Fig. 1.



besteht von innen nach aussen zuerst aus den verwesenen vorjährigen Blattbasen — *v* —, welche als zerschlitzte schwarze oder braune Häute oder auch nur als geschwärzte Gefässbündelreste der Basaltheile der Blätter auftreten; dann aus den Basen von den circa 9 diesjährigen Blättern — *d*. — Letztere schliessen die aus 3 Scheidenblättern und ebenfalls etwa 9 Laubblattanlagen bestehende Knospe — *n* — für das nächste Jahr ein. Sie ist im Querschnitte der Basis rundlich, im Querschnitte der Spitze fast gleichseitig dreieckig, so dass sie also eine aus ellipsoidischem Grunde in eine dreiseitige Pyramide übergehende Gestalt hat. Schliesslich umhüllt diese Knospe ein schon gut ausgebildetes analog gebautes dreiseitiges, niedriges Knöspchen — *k* und Fig. 2 —, den Schluss der Achse. Wir zählen also Blattreste und Blattanlagen von 4 Generationen.

Fig. 2.



Betrachten wir das Rhizom selbst jetzt etwas näher, indem wir vorher die Wurzeln entfernen, so bemerken wir, dass dasselbe zuerst durch stärker erhabene und dunklere Streifen — Fig. 3, 0 — in etwa 4 mm. hohe Ringzonen — Fig. 3, R — zerlegt wird; ausserdem bemerkt man innerhalb der Ringzonen feine, rings um die Achse laufende erhabene Streifen, welche etwas wellig gebogen sind und neben ihnen sehr feine, punkt-

— Fig. 3, 0 — in etwa 4 mm. hohe Ringzonen — Fig. 3, R — zerlegt wird; ausserdem bemerkt man innerhalb der Ringzonen feine, rings um die Achse laufende erhabene Streifen, welche etwas wellig gebogen sind und neben ihnen sehr feine, punkt-

Fig. 3.

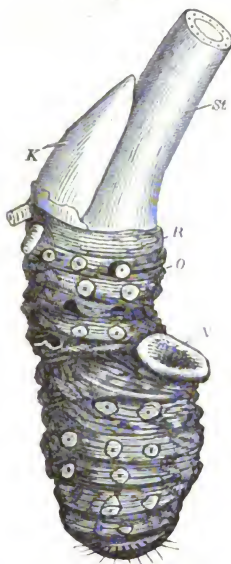


Fig. 4.



förmige Nörbchen in regelmässigen Abständen. Die Bedeutung dieser Zeichnung des Rhizoms wird uns sofort klar, wenn wir die Reste der vorjährigen Blätter ablösen; wir finden dann, dass der dadurch frei werdende Ring der Axe — Fig 4, *b* — einer Zone, dass jede Narbe eines alten Blattes einer der feinen Wellenlinien und jedes der Nörbchen dem Reste eines Blattspurbündelchens entspricht. Die dunkleren Streifen sind die Narbenflächen, der normal früher verwitternden Scheidenblätter — Fig. 4, *s*. — So giebt uns also auch die Anzahl der an einem Rhizomstücke vorhandenen Zonen ein genaues Kriterium für das Alter desselben. Dieses beträgt bei Wurzelstöcken von 5—6 ctm. Länge gewöhnlich 15—16 Jahr. Von diesen Jahrgängen sind dann etwa 10 frisch, die übrigen, untersten schon dem Absterben anheim gefallen. Dieses Absterben scheint sich in den normalen Fällen stets erst über die Rinde von mindestens 4 Jahrgängen zu erstrecken, von der dann das Parenchym bis auf die Endodermis verwittert, während diese und die Gefässbündel der Rinde länger Widerstand leisten



Ueberschreitet der Process die Endodermis, so wird das Stärkemehl resorbirt und das kranke Stück durch ein Metaderma<sup>1</sup> abgeschnürt, welches das Eindringen der Zersetzung aufhält. Mechanische Störungen durch dem Rhizome in den Weg tretende Steine oder intensivere Fäulnisserscheinungen verdecken dieses normale Verhalten der absterbenden Stücke häufig.

In der Mitte der oben erwähnten Zonen brechen nun die Wurzeln in ziemlich regelmässigen Abständen hervor. Auf dem Querschnitte des Rhizoms sind ihre Anlagen schon deutlich in dem Achsentheile der für das nächste Jahr bestimmten Knospe zu sehen, während sie erst aus dem Theile der Achse hervorgetreten sind, welcher die vorjährigen Blattreste trägt.

Die Wurzeln sind schön weiss, bis 4 Decimeter lang, bis 5 mm. dick und meist nur an der Spitze reichlich mit Nebenwurzeln besetzt. Der untere, jüngere Theil der Wurzeln ist stielrund und glatt, der obere, ältere Theil durch Querfalten der Rinde runzelig und meist dunkler gefärbt. Die starken Runzeln, welche sich etwa bis 0,5 ctm. über die Wurzelbasis erstrecken sind primärer Natur und entstehen in der Wurzel beim Durchwachsen der Laubblattbasen; die weiter abwärts befindlichen, meist schwächeren Querfalten der Wurzeln haben ihren Grund in der für die Pflanze sehr wichtigen Eigenschaft dieser Adventivwurzeln, sich zu verkürzen.

Letztere findet sich nicht nur hier, sondern noch bei sehr vielen anderen Pflanzen, und da ich deshalb in meinen ferneren Beschreibungen der officinellen Gewächse noch öfter auf dieses Contractionsvermögen der Wurzeln zurückkommen muss, so will ich hier Gelegenheit nehmen, etwas über dieselbe einzuschalten.

Tittmann (2) wies schon 1819 auf das Tiefersinken der Pflanzen hin, und Irmisch (3) zeigte zuerst, dass dieses Einsinken vieler Pflanzen durch eine Verkürzung der Wurzeln zu Stande komme. Er nahm dabei an, dass sich die inneren, festeren Theile verkürzten und dass die passiv zusammengezogene Rinde sich in Querfalten lege; Hugo de Vries (7) lieferte dagegen den Nachweis, dass diese Contraction der Wurzeln von dem Parenchym der Wurzel ausgehe, dessen längs-gestreckten Elemente sich in einer gewissen Periode des Wachstums in der Längsrichtung verkürzen, während die Grösse ihres Querschnittes zunimmt. De Vries

1) Sie pag. 96 dieser Arbeit.

zeigte dies hauptsächlich an dicotylen Wurzeln, bei denen die Verhältnisse relativ complicirt sind. Sehr leicht lässt sich die Wahrheit seiner Theorie auch an der Wurzel von *Veratrum* nachweisen. Ich habe die Versuche von de Vries mit unserer Wurzel wiederholt, auch directe vergleichende Messungen der Länge und des Querschnittes der Zellen uncontrahirter und contrahirter Rindenpartien gemacht und bin zu folgenden mit de Vries's Ansicht übereinstimmenden Resultaten gelangt:

1) Die Wurzel von *Veratrum album* contrahirt sich in der Längsrichtung; die Contraction beginnt im Herbste des ersten Jahres und ist im oberen Theile der Wurzel am bemerkbarsten; 2) die Contraction wird durch das Rindenparenchym bewirkt, dessen Zellen sich in der Richtung der Längsaxe verkürzen. Der Gefässcylinder setzt der Contraction einen erheblichen Widerstand entgegen und wird passiv verkürzt, und ebenso scheint sich die Epidermis zu verhalten.

Gehen wir nach dieser Abschweifung dazu über, die noch lebensfähigen Blattelemente der Rhizomspitze etwas näher zu untersuchen und schreiten wir dabei diesmal von innen nach aussen vor, so finden wir, wenn wir das innerste noch unvollkommene Terminalknöspchen vernachlässigen, die Laubblätter der für das nächste Jahr bestimmten Knospe mit einer ziemlich dünnen, gelblichen Spreite versehen, welche von einer weissen, fleischigen Basis getragen wird. Die Basaltheile der Blätter sind Fig. 5. ungefalted und völlig geschlossen; ihr Querschnitt ist kreisförmig.

Die Spreitenanlagen sind im unteren Theile sehr zierlich gefaltet und greifen mit den Rändern weit übereinander an der Spitze zeigen sie das Bild der einfachen reitenden Knospenlage im Querschnitte. Die drei (selten 2 oder 4) Scheidenblätter sind weiss, ziemlich fleischig, nicht gefaltet — Fig. 5. — und bis auf eine enge Scheidenspalte an der Spitze völlig geschlossen, während die Laubblätter eine weit offene Spreite haben, die nur bei dem ersten Blatte oben noch etwas kapuzenförmig übergreift. — Fig. 6. — Die Scheidenöffnung der Scheidenblätter liegt stets ungefähr auf der Mittellinie der einen Fläche der Knospenspitze, und die Medianebene der Laubblätter schneidet auch stets eine



Fig. 5.



Kante der Knospe und die Mitte der der Kante gegenüberliegenden Fläche derselben. Die Divergenz aller Blattorgane am Rhizome ist  $\frac{1}{3}$ ; die regelmässige Stellung erleidet keine Aenderung bei der Entstehung einer neuen Terminalknospe im Innern der alten.

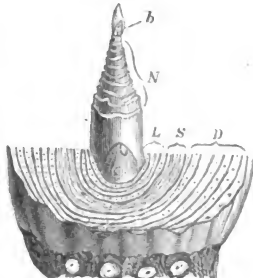
Aus dieser Beschreibung geht schon hervor, dass die geschlossenen Basen der diesjährigen Laubblätter die für das nächste Jahr bestimmte Knospe dicht wie ein Futteral umschliessen müssen; auch oben bilden sie durch die verwitterten Spreitentheile einen Schutz für die Knospe. Die Blattbasen sind ziemlich fleischig und führen reichlich Stärke, wodurch sie für die Pflanze auch als Reservestoffbehälter Bedeutung erlangen. Sie riechen eigenthümlich scharf und süsslich (zwiebelartig). Die Menge des riechenden Principes ist sehr klein, jedoch lässt es sich durch Destillation gewinnen.

Schon der ganze Bau der Blattbasen, auch der mikroskopische, erinnert ungemein an den Bau der Nährblätter echter Zwiebelpflanzen, und in der That liegt nichts im Wege den ganzen bis jetzt beschriebenen Blattapparat sammt der Axe eine Zwiebel zu nennen. Man kann dann das ganze Gebilde als eine Verbindung von reservestoffaufspeicherndem Rhizome mit einer Zwiebel betrachten und dasselbe als eins der Verbindungsglieder zwischen den kaum Zwiebelgewächse zu nennenden Monokotyledonen, wie z. B. *Allium fallax*, bei denen sich die Basen der Blätter fast nicht verdicken, wofür aber eine ziemlich lange unterirdische Achse übrig bleibt, und den vollkommenen Zwiebeln, bei denen besondere Nährblätter ohne Spreite angelegt werden und die Achse sehr kurz ist, auffassen und sie in Bezug auf die Zwiebelbildung etwa in die Nähe von *Galanthus nivalis* stellen, da die verdickten diesjährigen Blattbasen die Ernährung der nächstjährigen Knospe mit übernehmen. Wie es in der Natur der Verbindung zweier sich ergänzender Reservestoffbehälter liegt, kann der eine den andern fast entbehrlich machen, und so findet man, allerdings nur bei Pflanzen, die noch nicht auf dem jetzt betrachteten Höhepunkte der vegetativen Entwicklung angelangt sind, im Herbste hie und da nur kümmerlich verdickte Blattbasen, ebenso bei den später zu betrachtenden Producten der Achselknospen in ihren ersten Lebensjahren.

Ueberhaupt übernimmt, wie schon angedeutet, der Nährblattapparat nur die Lieferung der ersten Nährstoffe für die treibende

Knospe und ist im nächsten Frühjahr beim Erscheinen derselben über der Erde schon ausgesogen und zerstört. Letzteres geschieht schon sehr bald im Frühjahr, indem die Laubblätter die Scheidenblätter durchbrechen, ihre Spreiten entfalten und ihre Scheiden zu einer Länge strecken, die auf den ersten Blick glauben lässt, man habe es bei der erwachsenen Pflanze mit einem beblätterten Stämmchen zu thun. Zugleich tritt die beschriebene kleine, innerste Knospe an Stelle der nun entfalteten und durchläuft deren Entwicklungsstadien bis zum nächsten Frühjahr. Hat sich aber diese centrale Knospe oder vielmehr der ganze Vegetationskegel mit seinen seitlichen Organen zur Anlage eines Blütenstandes umgebildet, so wachsen bis in den Herbst hinein ca. 5 — 6 Scheidenblätter und 4 Laubblätteranlagen heran, und sie umschliessen die sich bis zur Höhe von 2 ctm. streckende Blütenachse, die schon im Herbste deutlich die Knöspchen des Blütenstandes und die zarten Anlagen der 7—10 Laubblätter erkennen lässt, welche die Blütenachse trägt — Fig. 7. — Auch sind im günstigsten Falle die zwei Knospen, welche das Individuum fortpflanzen sollen, eine, welche an der Basis der jungen Achse steht, in der Achsel der Anlage des innersten grundständigen Laubblattes und eine zweite, welche der Achsel des zweitinneren grundständigen Laubblattes angehört, deutlich angelegt. (Seltener findet man 3 Knospen angelegt.) Im kommenden Frühjahr streckt sich die Blütenachse, trägt die an ihr sitzenden Laubblätter mit empor, entwickelt Blüten und reift ihre Früchte im Herbste (Anfangs October). Auch in den Laubblattachseln der Blütenachse entwickeln sich dann oft Laubknospen, doch gehen dieselben natürlich mit dem im Spätherbste absterbenden Blüthenschafte zu Grunde.

Fig. 7.



Im Herbste findet man nun an einer solchen abgeblühten Pflanze Folgendes. Dicht an der Blütenachse und umhüllt von der Basis des innersten grundständigen Laubblattes findet sich die eine schon erwähnte laterale Knospe. Sie ist diejenige, welche man bei

allen Exemplaren vorfindet. Meist jedoch ist auch noch die 2. erwähnte Knospe ausgebildet, steht dann, entsprechend der Divergenz der Laubblätter, unter einem Winkel von  $120^\circ$  bezogen auf

Fig. 8.

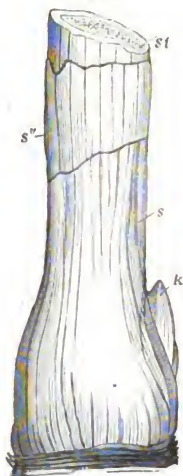
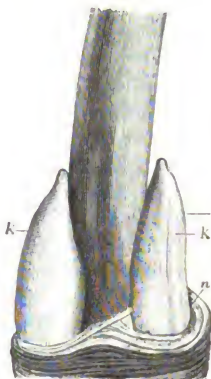


Fig. 9.



die erste Knospe — Fig. 8 u. 9 — und ist ebenfalls von einer Laubblattscheide fest eingeschlossen. Die Scheiden der übrigen 2 Laubblätter sind im Herbste, vorzüglich bei der spontanen Pflanze, meist grösstentheils zerstört und deshalb kommt auch die eventuell angelegte dritte Knospe sehr selten zur Ausbildung. Die lateralen Knospen nehmen infolge des Druckes der sie umhüllenden Blattscheiden eine im Querschnitte mehr ovale oder auch halbmondförmige Form an, vorzüglich diejenige Knospe, welche direct an der Blütenachse anliegt. Sie besitzen sehr wechselnd 2 — 4 Scheidenblätter. Der Scheidenspalt des ersten Scheidenblattes liegt stets auf der convexen Seite der Knospe, der Axe abgekehrt und etwas rechts oder links von der Mediane der Knospe — Fig. 7, *k*. — Man kann sich die laterale Knospe überhaupt aus einer der dreieckigen Terminalknospe gleichen, durch das Zusammenpressen in der Richtung der Knospenmediane entstanden denken, wenn man

annimmt, dass dieselbe mit einer breiten Seite der Achse anliegt und der Scheidenspalt des ersten Blattes sich auf der rechten oder linken Fläche der dreiseitigen Knospe befindet. Für die Annahme dieser Orientirung spricht hauptsächlich die Stellung des innersten dreiseitigen Knöspchens, auf welches die Pressung noch keinen Einfluss hat. Dieses dreht seine Fläche der Achse zu.

Ausser durch ihre Gestalt unterscheidet sich die laterale Knospe factisch durch nichts von der Terminalknospe einer jüngeren Pflanze. Auch darin gleicht sie dieser, dass ihr erst nach längerer Zeit, gewöhnlich 6, nicht selten erst 10—15 Jahren die Erzeugung eines neuen Blütenstammes gelingt. Wie es scheint, spielt bei der letzteren die successiv wieder eintretende Ausbildung der Blattbasen zu Reservestoffbehältern ebenfalls eine Rolle.

Bilden sich also jetzt beide Knospen aus und giebt so jede einer neuen Achse die Entstehung, so findet man natürlich nach einigen Jahren einen sogenannten zweiköpfigen Wurzelstock. Das starke primäre Rhizom erscheint dann neben der deutlichen, meist vertieften Narbe der Blütenachse dichasial verzweigt. Bildete sich nur eine Knospe aus, so wird die Verzweigung natürlich einfach sympodial — Fig. 3 — und bilden sich einmal 3 Knospen aus, so entsteht ein Pleiochasium.

Unter der Narbe bemerkt man keine Wurzeln, da die Ausbildung der Blütenachse die Entstehung derselben hindert, desto dichter brechen sie am Grunde der Nebenachsen hervor.

Da nach 6—10 Jahren jeder primäre Wurzelstock der Zerstörung anheimfällt, so muss dann stets ein Zerfallen der dichasial verzweigten Pflanze in 2 selbständige Individuen eintreten. Man findet deshalb sehr selten und nur bei sehr starken Pflanzen eine wiederholte Verzweigung des Rhizoms; auch mag ein weiterer Grund für das seltene Vorkommen reich verzweigter Rhizome in dem Zerbrechen derselben liegen, welches eintritt, wenn die Pflanze in steinigem Boden wächst und die sich contrahirenden Wurzeln die Rhizome abwärts ziehen.

#### Anatomie der Adventivwurzel des Rhizoms.

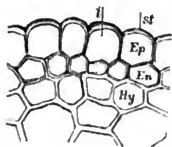
Die Adventivwurzel des *Veratrum*rhizoms hat im allgemeinen den typischen Bau der monokotylen Wurzeln. Die Rinde ist ver-

hältnissmässig ziemlich stark entwickelt; ihre Dicke betrug z. B. bei einer Wurzel von 1,75 mm. Durchmesser 0,7 mm., bei einem Durchmesser des Gefässcyinders von 0,35 mm. Der obere Theil derselben Wurzel mass 3,95 mm. im Querschnitte, und hier stellte sich das Verhältniss zwischen Rindendicke und Gefässcyinder-Durchmesser wie 1,7 : 0,55.

Die Epidermis der Wurzel wird wie bei den meisten Monokotyledonen niemals durch Peridermbildung abgestossen. Sie umschliesst eine Endodermis, an welche innen eine deutliche Hypodermis schicht grenzt; dann folgt das Rindenparenchym, die innere Endodermis und der Gefässcyinder. Das Pericambium des Gefässcyinders ist einschichtig und rings geschlossen. Das radiale Bündel ist octarch bis decarch, meist ennearch. Die Tracheenplatten bestehen aus einigen engen und ein bis drei weiten Gefässen und stossen in der Mitte des Cyinders nicht zusammen; letztere wird vielmehr von einem Bündel sklerotischer Faserzellen eingenommen. Die im Querschnitte runden Siebstränge des radialen Bündels werden von 8—10 inneren weiten und etwa eben so vielen engen dem Pericamb benachbarten Elementen gebildet.

Die Epidermis — Fig. 10, *Ep* — besteht aus in der Richtung der Axe gestreckten, im Tangentialschnitte sechseckigen, im Querschnitte mehr oder weniger quadratischen Zellen mit schwach gewölbter Aussenwand.

Fig. 10.



Die Structur ihrer Zellwand ist die folgende. Eine unter der Cuticula liegende, verkorkte Schicht dringt neben der Mittellamelle hinab und schliesst auch die Hinterwand der Zelle ab. Innerhalb dieser stark cuticularisirten Hülle liegt ein schwächer cuticularisirter, an der Aussenwand stärker verdickter Membrantheil.

Die Elemente der äusseren Endodermis — Fig. 10, *En* und Fig. 11, *En* und *En'* — alterniren, wie gewöhnlich, mit den Epidermiszellen. Sie besitzen eine rings geschlossene Korklamelle und einen mit Chlorzinkjod rein blau werdenden, ziemlich dicken Celluloseschlauch. Die Langzellen gleichen den Elementen der Epidermis, die Kurzzellen haben nur die halbe Länge derselben und zeichnen sich auch vor den mit farblosem Zellsaft angefüllten Langzellen durch ihren gelb gefärbten Inhalt aus — Fig. 10, *En'*. — In dicken Partien der Wurzel findet man infolge des durch die

Contraction veranlassten Druckes des Parenchyms die Endodermis mehr oder weniger zusammengefallen, so dass sich ihre Tangentialwände berühren. Die Hypodermiszellen zeigen schon mehr oder weniger die Form der Parenchymzellen und unterscheiden sich von diesen nur durch grössere Wandstärke und durch den dichten lückenlosen Anschluss an die benachbarten Elemente — Fig. 10, *Hy.* —

Die Form der Rindenparenchymzellen ist aus Fig. 12 und 13 zu ersehen; ihre Membran ist ziemlich dünn und mit sehr feiner, schrägsteher spaltenförmiger Tüpfelung versehen.

Fig. 12.

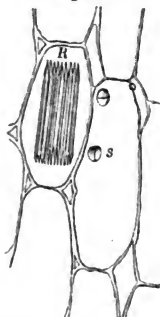


Fig. 13.



Fig. 11.

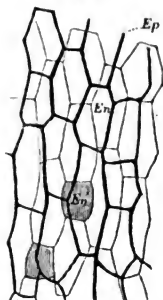


Fig. 14.

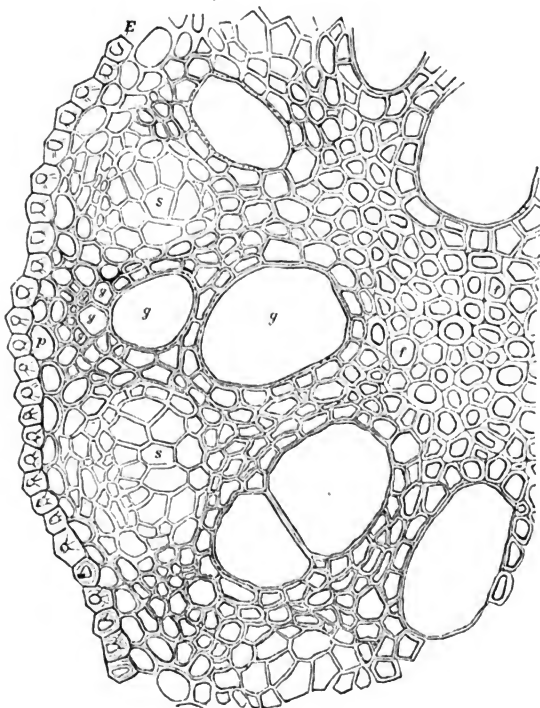


lung versehen. Sie führen meist Stärkekörner von 0,005—0,01 mm. Durchmesser, einzelne relativ kurze und breite Zellen enthalten in einer Schleimmasse eingebettet ein Bündel kurzer Raphiden — Fig. 12, *R.* — Ziemlich weit hinter der Zone des maximalen Zellwachstums findet man einzelne dem Hypodermis anliegende Zellen, deren Stärke verschwunden ist und je weiter man in der Wurzel aufwärts geht, je weiter breitet sich von diesen aus, jedoch hauptsächlich in vertikaler Richtung, die Erscheinung des Auswanderns der Stärke aus. Hierauf findet man ein oder die andere Zelle zerplatzt, schliesslich alle stärkefreien Zellen zersprungen und so in Richtung der Axe gestreckte hystergene, lysigene Lücken entstanden, welche ziemlich regelmässig in der Peripherie der Rinde vertheilt sind.



Die Elemente der inneren Endodermis — Fig. 14 und Fig. 15, *E* — besitzen den typischen Bau von Endodermiszellen mit verholzter Innenschicht. Die Korklamellen der Radialwände sind schön wellig gebogen, die verholzte Schicht ist auf der äusseren Tangentialwand am schwächsten, auf den Seitenwänden und der inneren Tangentialwand bei der ausgewachsenen Zelle ziem-

Fig. 15.



lich dick, von groben Poren durchsetzt und deutlich geschichtet. Ihre Farbe ist mehr oder weniger gelb. Die Zellen sind circa 6—8mal länger als breit und im Querschnitte in radialer und querer Richtung fast von gleicher Dimension.

Die Pericambiumzellen — Fig. 16 — sind dreimal so lang als breit oder länger und auch in querrer Richtung etwas gestreckt. Sie besitzen wenig verdickte Membranen mit ziemlich dicht stehenden in unregelmässigem Abständen spiralig gestellten rundlichen oder rautenförmigen Tüpfeln.

Die kleineren Tracheen besitzen einen Durchmesser von 0,01—0,12 mm., die grossen einen solchen von 0,04—0,1 mm. Die Wände zeigen mehr oder weniger schräg gestellte, spaltenförmige, kaum behofte Tüpfeln und eine feine spiralige Streifung. Die Zwischenwände sind sehr stark schräg geneigt und leiterförmig durchbrochen. Die Tracheen sind von allen Elementen der Wurzel die am stärksten verholzten.

Die ziemlich gestreckten Siebröhren besitzen einfach und gleichmässig fein perforierte Zwischenwände. Die kleinen zeigen eine Weite von etwa 0,005 mm., die weitesten einen Durchmesser von 0,02 mm.

#### Anatomie des Rhizoms.

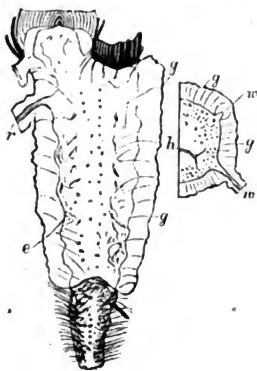
Ein Querschnitt des frischen Rhizoms — Fig. 17 — zeigt uns einen bei 2 ctm. Dicke des Rhizoms etwa 1,3 ctm. im Durchmesser haltenden Gefässcylinder, an dessen Peripherie kleinere und dichter gedrängte, gelblich gefärbte Gefässbündeldurchschnitte auftreten, während diese letzteren bei grösserer Breite nach dem Centrum zu lockerer gestellt und in der Mitte gar nicht mehr zu finden sind. Dort sieht man dagegen auf vielen Querschnitten einzelne deutliche, längsdurchschnittene, horizontale Bündel verlaufen — Fig. 17, *h*. — Umschlossen wird dieser Cylinder von der gelb gefärbten Endodermis. Die sich an die Endodermis anschliessende Rinde lässt auf jedem Querschnitte schon dem

Fig. 16.



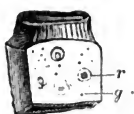
Fig. 18.

Fig. 17.



unbewaffneten Auge Gefässbündel — Fig. 17, *g* — als feine, radial verlaufende Linien, auf vielen Querschnitten auch die breiten Spuren der abgehenden Wurzeln — Fig. 17, *w* —, in welche die Endodermis sich stets hineinzieht, erkennen.

Fig. 19.



Der axile Längsschnitt des Rhizoms zeigt, dass die feinen Gefässbündel, von denen Abschnitte auf dem Querschnitte auftraten, in einem nach oben schwach convexen Bogen und zugleich etwas schräg abwärts steigend die Rinde durchsetzen — Fig. 18, *g*. — Die Endodermis sehen wir wellig gebogen — Fig. 18, *e* —; die Länge der Wellen entspricht etwa den Distanzen, in welchen die Kränze der Nebenwurzeln am Rhizome von einander stehen. Die feinen Gefässbündel der Rinde sehen wir dann die Endodermis durchdringen und bis zu einer Tiefe im Gefässcylinder vordringen, welche etwa dem Rindendurchmesser nochmals gleichkommt. Ausserdem treten in der Nähe der Rinde etwas stärkere, vertikal verlaufende Bündelabschnitte und nach innen zu noch stärkere, durchschnittene Gefässbündel auf. Die Mitte des Rhizoms nehmen gewöhnlich zwei Vertikalreihen punktförmiger Bündelquerschnitte ein.

Die Erklärung für diese Bilder ist leicht zu finden.

Die Weite der Blattspur eines jeden Laub- oder Scheidenblattes beträgt  $\frac{1}{1}$  des Stengelumfanges. Die Blattspur besteht aus 20—22 gleichmässig über den Stengelumfang vertheilten Bündeln und diese sind es, welche die Rinde durchziehen und nachdem sie bis zu den innersten, stärksten Bündeln vorgedrungen sind, mit diesen vereintläufig werden. Die vereinten Stränge biegen dann wieder nach der Peripherie zu aus, werden aber durch eine so reichliche Anzahl von Anastomosen miteinander verbunden, dass man den weiteren Verlauf nicht mehr mit Bestimmtheit für das einzelne Bündel nachweisen kann. Die erwähnten Vertikalreihen von Bündelquerschnitten, welche auf dem axilen Längsschnitt des Rhizoms auftreten, rühren von starken Anastomosen her, welche horizontal durch das Rhizom verlaufen und die gegenüberliegenden innersten Partien des Bündelnetzes mit einander verbinden.

Die Bündel, welche dicht an der Endodermis hinablaufen, hängen mit denen der Wurzel direct zusammen. Die Endodermis des Rhizoms legt sich, indem sie sich trichterförmig ausstülpt an den

Endodermiscylinder der Wurzel an, und diese Ausstülpungen veranlassen hauptsächlich den welligen Verlauf der Endodermis. Auch das Parenchym der Wurzel setzt sich als stumpfer Kegel noch ein Stück in die Wurzel hinein fort, gleichsam das Mark derselben bildend und wird erst weiter unten durch die sklerotischen Faserbündel ersetzt. An dieser Stelle erscheint dann auch erst die Epidermis der Wurzel. Um die letzteren Verhältnisse zu studiren stellt man sich am besten successive Tangentialschnitte des Rhizomes her, welche natürlich zugleich Querschnitte der austretenden Wurzeln liefern — Fig. 19, r. —

Was die schwarze, dünne Schicht anbelangt, welche das Rhizom umhüllt, so entsteht dieselbe auf folgende Weise.

Die Blattbasen stehen absolut dicht übereinander, so dass eine primäre Epidermis des Rhizoms nicht vorhanden ist. Ehe die Blätter eines Jahrganges abzusterben beginnen, tritt eine reguläre Verkorkung einer der Rhizomoberfläche parallelen Blattparenchym-schicht ein, deren entstehende Korklamelle sich an die Cuticula der in den Blattwinkeln befindlichen Zellreihe anschliesst. Diese Korkschicht schnürt also die Blätter völlig ab und bildet so zugleich eine neue Hülle für das Rhizom. Es entsteht aber nun weiter unter dieser Schicht kein Phellogen, sie fällt bald der Verwitterung anheim, welche dann auch weiter in das unter der Korkschicht liegende Parenchym eingreift. Dieses schützt sich aber doch auf eine besondere Weise vor der zu schnellen Zerstörung.

Die Wände der jedesmal äussersten Parenchymschicht werden nämlich in ihrer ganzen Dicke gleichmässig braun, zugleich resistent gegen Schwefelsäure. Die braune Färbung der Masse wird durch Chromsäure und durch Kali zerstört. Suberinreactionen lassen sich nicht erhalten.

Eine Verkorkung liegt also durchaus nicht vor, wohl aber eine Veränderung der Wand, welche die Zelle befähigen muss, das stärkereiche Parenchym des Rhizoms vor den zersetzenden Einflüssen der Bodenfeuchtigkeit eine ziemlich lange Zeit zu schützen.

Dafür, dass man es hier mit einer besonderen Art der Peridermbildung zu thun hat, spricht auch die Erscheinung, dass eine gleiche Zellwandmetamorphose in einer innerhalb farblosen Parenchyms liegenden Zellschicht eintritt, welche bestimmt ist, den noch gesunden Theil der Rhizomspitze von dem absterbenden Theile zu isoliren. Da für diese beschriebene eigenthümliche Bildung einer

schützenden Zellage durch Metamorphose einer ausgewachsenen Parenchymschicht, wie ich sie, nebenbei gesagt, schon in der vorigen Abhandlung bei *Aconitum Napellus* beschrieben habe, keine Bezeichnung vorliegt, so werde ich dieselbe in diesen Abhandlungen von jetzt ab mit dem Namen Metadermbildung, die Schicht selbst mit dem Ausdrucke Metaderma bezeichnen.

Fig. 20.

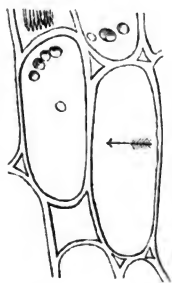
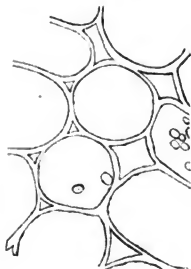


Fig. 21.



Das lockere Parenchym des Gefässcylinders und das der Rinde — Fig. 20 und 21 — gleichen sich fast völlig. Die Zellelemente beider Regionen sind unregelmässig und grob getüpfelt und im Querschnitt fast isodiametrisch, die der Rinde sind hie und da in der Richtung des Rhizomradius etwas gestreckt. Auch die nicht gerade sehr zahlreichen kurzen Raphidenschläuche des Rindenparenchyms (im Cylinderparenchym kommen sie nur sehr vereinzelt vor) sind in letzterer Richtung gestreckt und enthalten die Raphiden daher rechtwinkelig zur Axe des Rhizoms orientirt, also eigentlich gleichsinnig mit der Lage der Raphiden des Wurzelparenchyms, welche der Axe der Wurzel parallel gelagert sind. Die Parenchymzellen führen überall reichlich zusammengesetzte Stärkekörner.

Die Gefässbündel verdanken ihre dunkelgelbe Farbe ebenfalls, wie das Metaderma, einer eigenthümlichen Metamorphose. Die Tracheen, vorzüglich in dem Bündeltheile, welches die Rinde durchzieht, werden theilweise auf ihren Wänden mit einer gelben Masse überzogen, theilweise ganz mit dieser Masse angefüllt. Auch in den obliterirten Siebröhren dieser Bündelpartien schien mir die Füllmasse hier und da aufzutreten. Die Ausfüllung mag

das directe Eindringen von Luft und Wasser in das Rhizom zu verhindern und so vielleicht der Pflanze nützen. Die Füllmasse löst sich nicht in Alkohol, nicht in kochender Kalilauge, nicht in Chloroform und widersteht der Schwefelsäure länger als die Holzsubstanz der Endodermzellen. Harz kann man sie wohl in keinem Falle nennen.

Die horizontal eindringenden, im Blatte selbst collateralen Blattspurbündel behalten vor ihrer Vereinigung mit dem Anastomosennetze des Gefässcylinders die relative Stellung ihrer Elemente mehr oder weniger bei. Bei vereinläufigen Strängen verändert sich dagegen die Orientirung von Sieb- und Tracheentheil, indem concentrische Bündel gebildet werden, deren Siebtheil die Mitte einnimmt. Die concentrischen Bündel — Fig. 22 — werden von keiner charakteristischen Scheide eingeschlossen, doch verholzen die an die Tracheen grenzenden Parenchymzellen — Fig. 22, *s* — etwas und zeigen auf der Aussenseite einfache, grosse, runde Tüpfeln, deren Dimension oft so zunimmt, dass eine auffallende Netzverdickung entsteht. Auf der Innenseite besitzen diese Zellen natürlich Tüpfeln, welche mit denen der Tracheen conform sind. Die Länge der Zellen beträgt etwa 0,25 mm. Die Tracheen — Fig. 22, *T* — dagegen, welche auf Längsschnitten durch die Gefässbündel den Eindruck machen, als seien sie sehr kurz, sind in der That meist 1 mm. lang und nur die Drehung der Bündel und die Durcheinanderschlingung der einzelnen Tracheen im Bündel selbst bringen diese Täuschung hervor. Die Tracheen gleichen in Bezug auf Tüpfelung und Bau der Zwischenwände den Tracheen der Wurzel. An die Tracheen schliessen sich dann nach innen zu wieder schwach verholzte, oft ziemlich gestreckte Zellen an, die den zuerst beschriebenen,

Fig. 22.

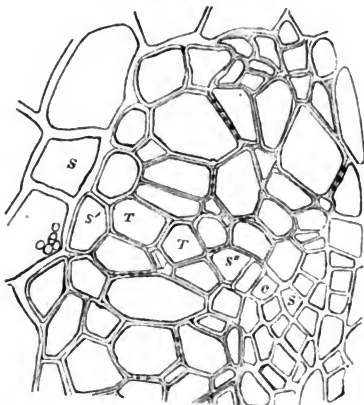


Fig. 23.

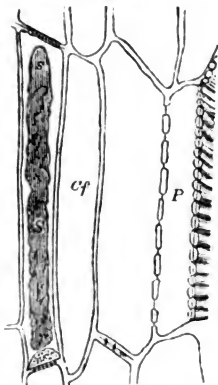


Fig. 24.

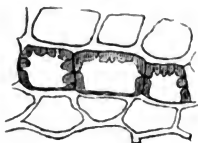
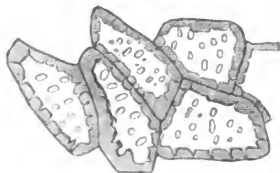


Fig. 25.



die Bündel umscheidenden sehr ähnlich sind, dann die Cambiformzellen — Fig. 22, *c*; Fig. 23, *cf* — und die Siebröhren. Die Siebröhren — Fig. 22, *s*, Fig. 23, *s* — sind etwa 0,12 — 0,3 mm. lang, viel weniger gebogen als die Tracheen und besitzen wenig schräg gestellte, fein perforirte, einfache Siebplatten.

Die Endodermiszellen — Fig. 24 und 25 — gleichen denen der Wurzel im allgemeinen, jedoch ist ihre Form sehr unregelmässig. Eine Wellung der Korklamelle ist nicht zu constatiren. Der Querdurchmesser der Elemente beträgt etwa 0,03 mm., die Länge 0,05 mm.

#### *Veratrum nigrum*.

Im Herbst findet man die meist ziemlich fleischigen Basen der Laubblätter und der Glieder der oft bis 18 ctm. langen, schlanken Knospe reich mit Stärkemehl angefüllt. Das Rhizom ist viel schwächer entwickelt als bei *Veratrum album*. Es stirbt meist schon im 5. Jahrgange ab und ist, da sich die successiven Jahrgänge der Pflanze sehr schnell kräftiger entwickeln, meist auch sehr stark konisch. Die Bewurzelung des Rhizoms ist sehr reichlich, und die langen Wurzeln und die Blattbasen sind die hauptsächlichen Reservestoffbehälter der Pflanze; das Rhizom tritt in Bezug auf diese Function sehr zurück. Sonst ist die Entwicklung des Gewächses der von *Veratrum album* fast ganz gleich. Die Pflanze vegetirt bis zur Blühreife mit einer Terminalknospe; die blühreife Pflanze

erzeugt dann meist ein um das andere Jahr eine Blüthenaxe. Die Fortpflanzung durch Samen findet häufiger statt als bei *Veratrum album*; dagegen ist eine Vermehrung durch Theilung der Stöcke seltener, da meist nur eine Achselknospe zur Ausbildung kommt. Ausläufer, welche Irmisch (4) gefunden hat, konnte ich niemals entdecken, doch hie und da isolirte Pflänzchen, die vielleicht von Ausläufern abstammen konnten. Bei *Veratrum album* kommen Ausläufer niemals vor.

Als kleine Eigenthümlichkeiten von *Veratrum nigrum* seien noch die mehrzelligen, oft verzweigten Haare am Rande der Scheidenspalte der Scheidenblätter und am Rande der jungen Laubblattspreiten angeführt und die zwei bis drei Jahre lang persistirenden Gefässbündelreste der Laubblattbasen, welche als braune, spitze, centimeterlange Fransen die Rhizomköpfe umgeben, erwähnt. Der Geruch der frischen Blattbasen und des Rhizoms ist schwach und fast angenehm, jedenfalls durchaus verschieden von dem Geruche der analogen Theile von *Veratrum album*.

In anatomischer Beziehung unterscheiden sich die Wurzeln von *Veratrum nigrum* nur durch die relativ geringe Mächtigkeit des centralen Faserbündels von denen das *Veratrum album* und das Rhizom hauptsächlich durch die schwächere Ausbildung des Parenchyms.

Sonst sind, wie gesagt, alle bei *Veratrum album* erwähnten anatomischen Eigenthümlichkeiten vorhanden, theilweise sogar typischer ausgeprägt. So sind die Blattspurbündel vor ihrer Vereinigung mit dem Gefässbündelnetze streng collateral, und der Hylemtheil, welcher an der Aussenseite ein Faserbündel führt, ist ganz gleichmässig von der eigenthümlichen Metamorphose ergriffen, welche die Gelbfärbung und theilweise Ausfüllung der Elemente verursacht. Regelmässig sind die grossen Tracheen verschlossen und auch im Phloëmtheile ist meist eine centrale grosse Siebröhre von gelber Masse erfüllt, während die Obliteration der kleineren Siebröhren nur in einem einfachen Zusammenfallen und Aufquellen zu bestehen scheint. In den concentrischen Bündeln des Gefässbündelnetzes tritt die Ausfüllung nur in äusserst geringem Grade und sehr selten auf. Allerdings sind alle diese Verhältnisse an cultivirten Pflanzen untersucht, und habe ich sie deshalb vielleicht überall so typisch und regelmässig gefunden.



## Erklärungen zu den Holzschnitten.

Fig. 1. Axiler Längsschnitt durch die vollständige Zwiebel, welche in Fig. 4 gezeichnet ist.

*v* vorjährige Blätter, *ds* Scheidenblätter von diesem Jahre, *d* diesjährige Laubblätter, *h* Knospe für das nächste Jahr, *k* Knöspchen für das übernächste Jahr.

Fig. 2. Knöspchen *k* der vorigen Figur.

Fig. 3. Sympodiales Rhizom mit abgeschnittener Blütenachse *St* und mit einer lateralen Knospe *K*. Alle Blätter und die Wurzeln sind entfernt. *N* ist die Narbe einer früheren Blütenachse.

Fig. 4. Zwiebel einer blühreifen Pflanze im Herbste, nach Entfernung der vorjährigen Blattbasen und der Reste der Scheidenblätter von diesem Jahre.

*b* Narben der entfernten Blätter. *s* Stelle der Zone, an welcher die Scheidenblätter der vorjährigen Knospe standen. *r* Wurzel

Fig. 5. Letztes Scheidenblatt derselben Knospe.

Fig. 6. Erstes Laubblatt einer für das nächste Jahr bestimmten Terminalknospe im Herbste.

Fig. 7. Zwiebel einer Pflanze im Herbste, welche im nächsten Jahre blühen würde; Blattbasen horizontal abgeschnitten, Axe unverletzt, das Ganze vertikal halbiert.

*b* Knospe eines Seitenzweiges des Blütenstandes, *N* Narben der Blätter der Blütenachse, *K* laterale Knospe, *L* Laubblattbasen, *S* Scheidenblätter, *D* diesjährige Laubblätter.

Fig. 8. Abgeblühte Pflanze im Herbste. Die Blattscheide *s* schliesst die äussere, hier schon durchgebrochene Knospe *K* ein, *s''* die innerste Knospe. *St* ist der abgeschnittene Blüthenschaft. Die 2 äusseren Laubblattbasen sind entfernt.

Fig. 9. Eine gleiche Pflanze nach Wegnahme aller Blattbasen.

Fig. 10. Querschnitt durch Epidermis (*Ep*), Endodermis (*En*) und Hypodermis (*Hy*) der Wurzel.

Fig. 11. Epidermis und darunter liegende äussere Endodermis der Wurzel von aussen gesehen. (200).

Fig. 12. Tangentialschnitt durch das Parenchym der primären Rinde der Wurzel (200). *R* Raphidenzelle, *s* Stärkekörner.

Fig. 13. Querschnitt durch das Parenchym der primären Rinde der Wurzel (200).

Fig. 14. Element der inneren Endodermis der Wurzel von aussen gesehen (200).

Fig. 15. Querschnitt durch den Gefässcylinder des oberen Theiles einer Wurzel (180).

*E* Endodermis, *p* Pericambium, *g* Gefäss, *s* Siebröhre.

Fig. 16. Tangentialschnitt durch eine Zelle des Pericambiums der Wurzel (560).

Fig. 17. Querschnitt durch ein halbirtes Rhizom, Bezeich. wie bei Fig. 1.

Fig. 18. Axiler Längsschnitt durch ein Rhizom und Querschnitt des durchschnittenen Stückes.

*r* Wurzel, *g* Blattspurbündel, *e* Endodermis.

Fig. 19. Tangentialschnitt eines Rhizoms, *r* und *g* wie in Fig. 18.

Fig. 20. Längsschnitt durch das Parenchym der Rinde des Rhizoms (280).

Fig. 21. Querschnitt durch das Rindenparenchym des Rhizoms (280).

Fig. 22. Theil eines Querschnittes eines concentrischen Bündels des Rhizoms (380).

*T* Tracheen, *s'* kurze Faserzelle, *s''* Faserzelle, *c* Cambiformzelle, *S* Siebröhre des Rhizoms.

Fig. 23. Längsschnitt durch einen Theil eines Siebbündels (380).

*cf* Cambiformzelle, *P* kurze Faserzelle, *s* Siebröhre.

Fig. 24. Querschnitt durch die Endodermis des Rhizoms (280).

Fig. 25. Die Endodermis von der Fläche gesehen (280).

### Benutzte Literatur.

1) Thilo Irmisch. Morphologische Beobachtungen an einigen Gewächsen aus der natürlichen Familie der Melanthaceen. Bosselmann, Berlin, 1856. pag. 10.

2) Tittmann, Flora 1819. Bd. II. 3. 651.

3) Thilo Irmisch, Abhandlungen der naturf. Gesellsch. zu Halle. XIII. 1877. pag. 169.

4) Ders., Zur Morphologie der monokotylichen Knollen und Zwiebelgewächse. Berlin bei G. Reimer, 1850. pag. 121.

5) Hugo de Vries, Wachstumsgeschichte des rothen Klees; Landwirthschaftliche Jahrbücher VI. (1877). pag. 929.

6) Ders., Wachstumsgeschichte der Zuckerrübe; Landwirthschaftliche Jahrbücher VIII. (1879). pag. 473.

7) Ders., Contraction der Wurzel; Landwirthschaftliche Jahrbücher IX. (1880). pag. 63.

## Chemische Zusammensetzung von Ammenmilch.

Von Dr. C. Krauch.

Wenn für die Ernährung des Kindes im ersten Lebensalter die Muttermilch fehlt, dient gewöhnlich Ammenmilch oder Kuhmilch als Ersatz.

Unter beiden Surrogaten wird die Ammenmilch besonders hoch geschätzt, da sie das natürlichste zu sein scheint, und man in der Hand hat, der Producentin ihre Nahrung stets gut und passend zu geben, was von wesentlichem Einfluss auf den Gehalt einer Milch ist.

Kommt dazu noch ein guter Gesundheitszustand der Amme, sind viele im vollen Glauben, für die Ernährung des Kindes

das Beste zu thun, wenn sie womöglich die Ammenmilch als einzige Nahrung so lange dem Kinde bieten, als das vorhandene Material der Menge nach genügend erscheint. An eine Controlle bezüglich der Qualität wird dabei nicht gedacht.

Dass aber doch auch in dieser Richtung mehr Vorsicht am Platze wäre, und man selbst bei vorzüglichster Kost und Gesundheit der Amme nothwendig hat, die Milch von Zeit zu Zeit durch die chemische Analyse zu controliren, eventuell mit der Ammenmilch zeitig auszusetzen, dafür geben einige Untersuchungen Beweis, welche wir in letzter Zeit ausführten.

Diese Untersuchungen zeigen, dass die Zusammensetzung der Milch zweier Ammen, welche gut ernährt wurden und nach der ärztlichen Untersuchung gesund waren, in hohem Grade von der Zusammensetzung einer normalen Frauenmilch abweichen.

Das Resultat der Analysen<sup>1</sup> ist im Vergleich zu normaler Frauenmilch folgendes:

	Mittlere Zusammensetzung der normalen Frauenmilch (nach König)	Zusammensetzung der Milch von Amme A.	Zusammensetzung der Milch von Amme B.	
	%.	%.	1. Probe, entnommen am 6. Oct.	2. Probe entnommen am 11. Oct.
	%.	%.	%.	%.
Fett . . . . .	3,90	6,22	2,25	1,98
Eiweissstoffe				
(Casein u. Albsmin)	2,48	1,38	0,72	0,75
Milchzucker . . .	6,04	7,29	7,31	7,04
Asche . . . . .	0,49	0,24	0,16	0,18
Wasser . . . . .	87,09	84,87	89,56	90,05.

In der Milch beider Ammen ist die Menge der Eiweissstoffe und Asche so gering, dass dieselbe dadurch als ungenügend für die Zwecke der Ernährung eines Kindes erscheint. Dazu kommt bei Amme A der abnorme Fettgehalt der Milch, durch welchen das Verhältniss zwischen stickstofffreier und stickstoffhaltiger Substanz unnatürlich wird.

Die Milch der Amme B, sowohl in der Probe vom 6. Oct. als in derjenigen vom 11. Oct., zeichnet sich durch eine besondere

---

1) Es wurde jedesmal eine Durchschnittsprobe von 100—150 C.C. zur Analyse verwandt, was wichtig ist, weil die zuerst aus der Brustdrüse fliessende Milch anders zusammengesetzt ist, als die darauf folgende.

Armuth an Eiweissstoffen und Asche aus; sie enthält nicht den dritten Theil von der Menge, welche in der normalen Frauenmilch vorzukommen pflegt.

Thatsächlich war denn auch die Veranlassung zur Untersuchung der Milch von Amme A das schlechte Gedeihen des damit ernährten Kindes, und als in Folge des ungünstigen Resultates der Analyse, dem Kinde Kuhmilch gegeben wurde, besserte sich sein Gesundheitszustand schon in kurzer Zeit sichtlich.

Ueber Amme B erhielten wir einige Mittheilungen, welche bemerkenswerth sind. Zu der Zeit, in welcher die Milch untersucht wurde, befand sich die Amme im 11. Monate der Lactation. Ihre Milchabsonderung war von jeher reichlich. Das von ihr gesäugte Kind, dazumal  $\frac{3}{4}$  Jahre alt, erkrankte an einem Abscess. Von den Eltern des Kindes wurde vermuthet, dass die Krankheit durch einen zu hohen Fettgehalt der Milch verursacht sei, und deshalb der Amme, welche bislang nebst guter Kost eine reichliche Butterzugabe (circa 1 Pfund Butter pro Woche auf dem Brode) erhielt, das Butterbrod entzogen. Von der bei dieser fettärmeren, aber sonst guten Nahrung producirten Milch, wurde eine Analyse am 6. Oct. ausgeführt.

Das oben verzeichnete Resultat der Analyse, zeigte aber einen sehr niedrigen Fettgehalt und gab zunächst die Veranlassung, die Nahrung wieder wie früher, fettreich zu geben. Nachdem dies 5 Tage lang geschehen, wurde am 11. Oct. die 2. Probe zur Analyse genommen.

Der Vergleich beider Analysen zeigt, dass die erhöhte Fettzufuhr in der Nahrung durchaus keinen bessernden Einfluss auf den Gehalt der Milch hatte.

Die Ursache der geringen Qualität der Milch, wird in diesem Fall sein, dass die Amme schon im 11. Monate nährte. Es ist auch anderweitig festgestellt, dass die Milch mit der Entfernung von der Geburt gehaltloser wird.

Ob die Verminderung der Qualität häufig in so hohem Grade eintritt, müssen erst weitere Untersuchungen zeigen.

Die abnorme Zusammensetzung mancher Ammenmilch kann auch dadurch bedingt sein, dass die Ammen, welche meistens vom Lande kommen, und an regelmässige Arbeit und bescheidene Kost gewöhnt sind, nun auf einmal mit Nahrung überladen werden und dabei viel weniger Beschäftigung als früher haben. Derartige

Veränderungen werden gewiss auch die normale Zusammensetzung der Milch beeinflussen.

Jedenfalls hat man allen Grund zur Vorsicht.

Wenn die Ammenmilch abnorm zusammengesetzt ist, dürfte es entschieden besser sein, dem Kinde gute Kuhmilch mit anderen Surrogaten zu geben.

Bei der Kuhmilch ist in erster Linie auf eine richtige Fütterung zu achten. Gewisse Futterstoffe, wie Schlempe, oder einseitige Rübenfütterung wirken nachtheilig auf die Milch. Die für das Kind zuträglichste Milch producirt die Kuh bei Heu-, Körner- und Kleienfütterung.

Versuchsstation Münster im December 1881.

## Zur Unterscheidung der Leichenalkaloide von den Pflanzenalkaloiden.

Von Heinrich Beckurts.

(Mittheilung aus dem pharm. Laboratorium der technischen Hochschule in Braunschweig.)

Seit Erkenntniss der Thatsache, dass sich in Leichentheilen auf dem Wege der Fäulniss alkaloidische Stoffe — Septicine, die Ptomaine von Francesco Selmi — bilden können, welche in ihren chemischen Reactionen ein den Pflanzenbasen ausserordentlich nahe kommendes Verhalten zeigen, ist man unausgesetzt bemüht gewesen, charakteristische Unterscheidungsmerkmale beider aufzufinden.

Die Kenntniss der wichtigsten Reactionen der Ptomaine verdanken wir dem um die forensische Chemie überhaupt sehr verdienten, kürzlich verstorbenen, italienischen Chemiker Francesco Selmi. Generelle Reactionen, durch welche sich leicht und sicher entscheiden lässt, ob ein Pflanzenalkaloid oder eins der sogenannten Ptomaine vorliegt, sind bislang nicht bekannt. Auch muss die Auffindung solcher zur Zeit mindestens als fraglich erscheinen, so lange man bei den mangelhaften Kenntnissen der Ptomaine über die chemische Natur derselben noch keine bestimmte Vorstellung hat, ja mit jenem Namen eine ganze Reihe von Verbindungen

zusammenfasst, deren Glieder, anscheinend unter denselben Bedingungen entstehend, wie sie physiologisch sich auf verschiedene Weise äussern, wohl auch chemisch nur in sehr lockerem Zusammenhange stehen.

Um so mehr musste deshalb unser Interesse durch eine kürzlich erschienene Arbeit von P. Brouardel und E. Boutmy<sup>1</sup> erregt werden, worin dieselben die Behauptung aufstellen, ein beide Körperklassen unterscheidendes Reagens in dem Ferridcyankalium gefunden zu haben. Pflanzenalkaloïde sollen den Angaben der genannten Chemiker zu Folge das Salz nicht verändern, Ptomaine hingegen dasselbe sofort zu Ferrocyankalium, das durch den auf Zusatz von Eisenoxydsalzen entstehenden Niederschlag von Berlinerblau leicht zu erkennen ist, reduciren. Eine Ausnahme von der Regel machen nur Morphin und Veratrin, wovon ersteres reichlich, letzteres etwas reducirend wirken soll.

Die Wichtigkeit dieser Angaben für die forensische Chemie veranlasste mich zu einer Wiederholung der erwähnten Versuche, aber nur soweit sie sich auf das Verhalten der Pflanzenalkaloïde gegen Ferridcyankalium bezogen, da die reducirende Wirkung der Ptomaine von allen Forschern als eine charakteristische Eigenschaft betont worden ist und daher wohl einer erneuten Bestätigung durch Versuche nicht bedarf.

Ich verfuhr nun so, dass ich je ein Centigramm des Alkaloïdes in 5 C. C. Wasser mit Hülfe verdünnter Schwefelsäure auflöste, dann zwei Tropfen einer 10% Ferridcyankaliumlösung und einen Tropfen einer sehr verdünnten neutralen Eisenchloridlösung zufügte.

Morphin und Colchicin reducirten Ferridcyankalium sehr stark. Die Mischung von Alkaloïdsalz und Ferridcyankalium ward auf Zusatz von Eisenchlorid sogleich dunkelblau. Weniger stark, aber immer noch deutlich nachweisbare Reduction — erkennbar durch Bildung einer grünblauen Flüssigkeit nach Zusatz von Eisenchlorid, aus welcher sich sofort oder nach einiger Zeit Flocken von Berlinerblau absetzten — bewirkten Aconitin (anglicum und germanicum) Brucin, Coniin, Digitalin, Nicotin, Strychnin, Papaverin, Nar-

---

1) Sur un réactif propre à distinguer les ptomaines des alcaloïdes végétaux. Note de MM. P. Bruardel et E. Boutmy présentée par M. Wurtz. Comptes Rendus 1881. 92, 1056. S. Arch. d. Pharm. Bd. 219, S. 395.

cein, Codeïn und übereinstimmend mit den Angaben der genannten Chemiker Veratrin; auch Pikrotoxin (in neutraler Lösung), während das mir zur Disposition stehende Atropin keine Reduction hervorrief.

Angenommen nun auch, dass die Ptomaine, welche nach einer neuern Arbeit von A. Casali (Gazz. chim. 1881, 314) für Amidosäuren gehalten werden, ein stärkeres Reduktionsvermögen, als die meisten Alkaloïde besitzen, so geht doch aus den vorstehend mitgetheilten Versuchen hervor, dass eine unterscheidende Reaction zwischen Pflanzengiften und Ptomainen in dem verschiedenen Verhalten derselben gegen Ferridcyankalium nicht erblickt werden kann.

Ich erwähne noch, dass einige der genannten Alkaloïde mit Ferridcyankalium sowohl, wie mit Ferrocyanalium krystallinische resp. amorphe Niederschläge geben, mit deren Untersuchung ich mich zur Zeit noch beschäftige.

Braunschweig im November 1881.

---

## Zur Prüfung der gepulverten Sennesblätter.<sup>1</sup>

Von Dr. W. Lenz in Münster.

Wer nicht in der Lage ist, seine Pflanzenpulver selbst herzustellen — und das sind in neuerer Zeit immer mehr, ja selbst grössere Geschäfte — oder aber wer aus anderen Gründen als Apotheker seine Pflanzenpulver kauft, der wird, sofern er gewohnt ist, seine Waaren gewissenhaft zu prüfen, den Mangel geeigneter Prüfungsmethoden gerade für die Pulver von Pflanzen- und Pflanzentheilen gewiss vielfach schmerzlich vermisst haben. Wird aber dieser Mangel im speciellen Falle erwähnt, als Grund geltend gemacht für die Verpflichtung des Apothekers seine Pulver selbst herzustellen und nicht käuflich von Droguenhandlungen zu beziehen, so hört man gewiss in allen Fällen die Versicherung von der

---

1) Unter dem Titel „Eine botanische Studie für die Praxis“ zuerst im Jahresbericht der botanischen Section des Westphälischen Provinzial-Vereins für Wissenschaft und Kunst pr. 1880 von dem Vorsitzenden derselben veröffentlicht, und vom Autor sodann für das Archiv bearbeitet.

Reellität der betreffenden Bezugsquelle und in vielen die auch den Lehrbüchern geläufige Phrase: „Die mikroskopische Untersuchung giebt genügenden Aufschluss“. Und erfahrungsgemäss werden so meist diejenigen sprechen, denen eine richtige Handhabung des Mikroskopes mehr oder minder fremd ist. Für die Untersuchung vieler Pulver des Handels, namentlich aber der Gewürze sind nun allerdings von Wiesner, Vogl, Müller und Anderen ausreichende, ja mustergiltige Arbeiten veröffentlicht, welche im Verein mit charakteristischen Zeichnungen die mikroskopische Analyse bezw. Identificirung der Bestandtheile eines Pflanzenpulvers dem Geübten ermöglichen. Minder gut, und vielfach gar nicht, wenigstens nicht mit den unentbehrlichen Zeichnungen sind viele der gangbarsten officinellen Pflanzenpulver bearbeitet. Als vor mehr wie vier Jahren durch Berufung aus dem Kreise einer rein wissenschaftlichen Thätigkeit in meine jetzige Stellung auch die Verantwortlichkeit für Reinheit und Güte der im ganzen Armee-Corps zum Verbrauch gelangenden Drogen und Chemikalien auf meine Schultern gelegt wurde, da sollten denn auch die bezogenen Pflanzenpulver untersucht werden. Das Bedürfniss einer genauen Kenntniss derselben trat bestimmt hervor, es war da, aber die Vorarbeiten, welche bei einer solchen Untersuchung hätten benutzt werden können, waren meist nicht da, vielfach existirten sie nicht.

Eine so fühlbare Lücke nach Vermögen auszufüllen — wenigstens bis bessere Kräfte der Aufgabe sich widmen — hielt ich mich verpflichtet. Diesem Impulse verdankt die nachstehende kleine Arbeit ihre Entstehung, und völlig wird sie ihren Zweck erfüllt haben, wenn die Aeusserung des Bedürfnisses, vielleicht auch die Kritik der vorgelegten Arbeit fachlichen Capacitäten Anregung giebt zur gründlichen und wissenschaftlichen Bebauung eines im engeren Vaterlande bisher ziemlich stiefmütterlich behandelten Gebietes.

Zur Untersuchung eines Pflanzenpulvers ist die genaueste Kenntniss aller oder mindestens der charakteristischen Zell- und Gewebsformen der betreffenden Pflanze bezw. Pflanzentheile nothwendig. Eine solche Kenntniss kann nur bei gründlicher Analyse zunächst unzerkleinerter authentischer Proben erworben werden. Man wird daher durch Schnitte ein klares Bild von den anatomischen Verhältnissen sich verschaffen müssen, ehe man dann zur Untersuchung eines zweifellos reinen, am besten selbst dargestellten Pulvers schreitet. Kann man jede Zellform dieses Pulvers erkennen und



bestimmen (den Ort angeben, an welchem dieselbe in der unzerkleinerten Drogue sich findet), so ist man im Allgemeinen auf Prüfung der gepulverten Handelswaare vorbereitet. Hierbei werden Anhaltspunkte gewonnen, welche, einmal festgestellt, als dauernde Grundlage für jede fernere Untersuchung des betreffenden käuflichen Pulvers einerseits, als Mittel zur Erkennung desselben in Mischungen andererseits dienen können.

Derartige Anhaltspunkte für einige bisher in dieser Beziehung noch nicht hinreichend untersuchte Droguen festzustellen, erschien als ebenso wissenschaftliche wie allgemein nützliche Arbeit, eine Arbeit, welche ich zunächst für die käuflichen Sennesblätter auszuführen versucht habe.

Die mikroskopische Untersuchung bezw. Auffindung besonderer Merkmale bei gepulverten Blättern wird durch den Umstand etwas erschwert, dass die Blätter im Allgemeinen einen sehr übereinstimmenden Bau zeigen. Die Oberhautzellen (von der Cuticula bedeckt) sind stets parallel der Oberfläche des Blattes abgerundet, einzelne oder ganze Gruppen derselben erheben sich zu Papillen, Haaren, Drüsen oder Schuppen; sie entfalten frisch gewöhnlich nur farblosen oder gefärbten Zellsaft, der bei getrockneten Blättern natürlich verschwunden ist, aber die Zellwandungen gefärbt haben kann. Das eigenartige, von Gefässbündeln durchzogene Grundgewebe der Blätter (Mesophyll), welches von der Oberhaut umschlossen wird, ist in der Regel durch zwei Schichten gebildet, deren obere aus cylindrischen, senkrecht zur Oberhaut gestreckten Zellen (Pallisadengewebe), die untere aus einem, grosse luftführende Intercellularräume enthaltenden, Parenchymgewebe besteht. Die Zellen des Grundgewebes sind meist dünnwandig, doch treten in manchen Blättern, z. B. Thee, besonders in der Nähe der Gefässbündel Steinzellen auf, welche sehr charakteristisch sein können. Zuweilen finden sich im Mesophyll Krystalle, Schleim, Behälter mit ätherischem Oel oder dergl. Die Gefässbündel, deren Verlauf (Nervatur) für Erkennung unzerkleinerter Blätter so überaus wichtig ist, bieten für die Charakteristik von Blattpulvern weniger Anhaltspunkte, als Oberhaut und Mesophyll.

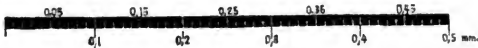
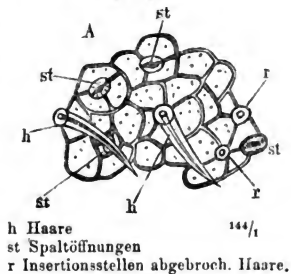
### I. Folia Sennae Alexandrina.

Die untersuchten Droguen bestanden aus den getrockneten Fiederblättchen der *Cassia lenitiva* Bischoff und enthielten keine

Argheblätter. Die Blättchen sind etwas lederartig, oval, länglich oder länglich lanzettförmig, am Grunde ungleich, in der Mitte am breitesten, kurz zugespitzt, blassgrünlich mit bläulichem Schimmer, sowohl an der Ober- als auch an der Unterfläche, an letzterer besonders in der Gegend der Mittelnerven mit feinen Haaren besetzt. Die Figur A abgebildete Epidermis zeigt auf der Oberfläche des Blattes dasselbe Bild, wie auf der Unterfläche, doch finden sich die starkwandigen, in der Mitte je einer Gruppe von ca. 4—6 Oberhautzellen inserirten einzelligen Haare (h) auf der Unterfläche etwas reichlicher wie auf der Oberfläche.

Diese Haare sind gerade oder gebogen, einfach, das Lumen derselben ist ungefähr so dick wie die Wandung; sie sind spröde und brechen daher an der Basis leicht ab, so dass in der Epidermis nur ihre Basaltheile in Form charakteristischer Narben (Fig. A, r) zurückbleiben. Längs der Mittel-Nerven findet man einzelne Haare, welche weit länger, bis fünfmal so lang wie die Fig. A, h gezeichneten und dünnwandig sind.

*Cassia lenitiva* Biseh. Epidermis des Blattes.<sup>1</sup>

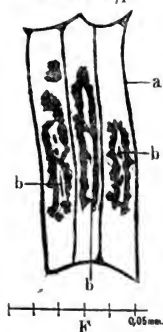


Die in der Regel von einem Kranze aus 2—4 Epidermiszellen umschlossenen Spaltöffnungen finden sich auf Ober- wie Unterfläche des Blattes gleichmässig häufig. Die Epidermis besteht aus einer einzigen Zellschicht, welche jedoch auf der oberen Blattfläche etwas

1) Die Zeichnungen sind von mir mit Hülfe der Oberhäuserschen camera lucida entworfen. Bei der Wichtigkeit, welche Messungen mehr und mehr gewinnen, habe ich, anstatt nur die Vergrösserung anzugeben, einen in anderen Fächern längst üblichen, für botanisch-mikroskopische Zeichnungen jedoch bisher noch nicht benutzten Weg eingeschlagen, welcher die unmittelbare Messung jedes einzelnen Details der Zeichnung gestattet, indem ich einen gleichzeitig mit den Zeichnungen und unter genau denselben Verhältnissen aufgenommenen Maassstab diesen beigelegt habe.

stärker entwickelt ist, als auf der unteren; und nimmt (beide Schichten zusammengenommen) circa  $\frac{1}{3}$  des Blattdurchmessers ein. Unter der Epidermis liegt, abweichend von der allgemeinen Regel, sowohl gegen die obere als auch gegen die untere Blattoberfläche<sup>1</sup> zu

*Cassia lenitiva* Bisch.  
Pallisadengewebe des  
Blattes  $\frac{420}{1}$ .



a Zellwand  
b Vertrock. Zellinhalt.

das Pallisadengewebe, von welchem Figur F. einige Zellen (stark vergrößert) abgebildet sind. Dasselbe besteht ebenfalls nur aus je einer Schicht Zellen, welche jedoch an der oberen Blattoberfläche merklich grösser sind, wie an der unteren. Die Decke beider Schichten des Pallisadengewebes zusammen genommen beträgt mehr als  $\frac{1}{3}$  des Blattdurchmessers. Der Inhalt (Fig. F, b) der dasselbe bildenden grossen, cylindrischen, mit ihrem langen Durchmesser senkrecht zur Blattoberfläche stehenden Zellen ist eigenthümlich geschrumpft, so dass man ihn selbst je für eine verdickte Zelle halten könnte. Das Pallisadengewebe gewährt daher bei oberflächlicher Betrachtung den Anblick einer Steinzellenschicht (Fig. B). Die Mitte des Blattes ist durchzogen von einem reichen Gefässnetz, dessen

*Cassia lenitiva* Bisch.  
Pallisadengewebe des  
Blattes, von oben gesehen  $\frac{144}{1}$ .



aus glatten Fasern, Spiral- und Treppengefässen sowie parenchymatischem Gewebe bestehende Elemente nicht besonders charakteristisch sind. Ebenso wenig eigenartig sind die grossen rundlichen Zellen des Grundgewebes, deren stark geschrumpfter körniger Inhalt stark in die Augen fällt, während die zarten Zellwandungen nur schwierig wahrzunehmen sind.

Zur Untersuchung des Pulvers wird dasselbe zweckmässig mit 90procentigem Alkohol ausgekocht, und, so von Harz befreit, unter Glycerin mikroskopisch geprüft. In demselben treten die Elemente der Gefässbündel stark hervor, charakteristisch ist das Pallisadengewebe, hauptsächlich aber die Fragmente der Epidermis. Echte alexandrinische Sennesblätter zeichnen sich durch

1) Vielleicht kann die auch bezüglich Häufigkeit der Spaltöffnungen bemerkenswerthe Symmetrie der oberen und der unteren Blattoberfläche auf die senkrechte Stellung der Blätter an der lebenden Pflanze zurückgeführt werden.

ihre relativ starke Behaarung aus, das Pulver enthält dementsprechend auch viele Haare und die Epidermisfragmente werden, wenn die Haare selbst abgebrochen sind, doch reichlich die unverkennbaren Insertionsstellen derselben zeigen. Häufigkeit starker, vorwiegend aus grossen Spiralfässen bestehender Gefässbündel deutet auf eine an Blattstielen reiche Waare.

## II. Folia Sennae Tinnevelly.

Diese von *Cassia angustifolia* γ. *Royleana* Bischoff abgeleitete Droge unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass die Blätter weniger lederartig, lanzettförmig und minder behaart sind. Die Oberfläche der Blätter ist gelblich grün, die Unterfläche besitzt einen etwas dunkleren Farbenton. Der anatomische Bau unterscheidet sich im Wesentlichen nicht von dem der alexandrinischen Sennesblätter. Die Epidermis ist jedoch weit spärlicher behaart und die Haare brechen nicht so leicht ab, wie bei der alexandrinischen Sorte. Im Pulver der Tinnevelly-Senna finden sich daher verhältnissmässig weit weniger von den für die officinellen Blätter charakteristischen Haaren, und die Reste der Epidermis zeigen selten die sonst der Zeichnung Fig. A, r entsprechenden Insertionsstellen der Haare. Auch die Elemente der Gefässbündel treten im Pulver der Tinnevelly-Sorte nicht so hervor, wie in dem der alexandrinischen, und scheinen dieselben reicher an Spiralfässen, wie bei dieser.

Während die Tinnevelly-Blätter sehr rein im Handel vorkommen, enthalten die alexandrinischen meist mehr oder weniger Blattstiele und Früchte (Hülsen), von welchen nur die ausgesuchte Prima Handelswaare (die zu Pulver wohl nicht verarbeitet werden dürfte) frei ist. Diese Beimengungen finden sich denn zerkleinert natürlich auch in dem betreffenden Pulver, so dass die Kenntniss ihrer eigenartigen Formenelemente — welche somit für alexandrinische Blätter als charakteristisch angesehen werden können — bei Untersuchungen käuflicher Sennepulver unentbehrlich ist.

Die Oberhautzellen der Stiele (Fig. C.) sind beträchtlich schmaler (in der Richtung der Stiele gestreckt), als diejenigen der Blatt-epidermis, auch haben sie wenig Haare und Spaltöffnungen. Das die Stiele besonders auszeichnende Parenchymgewebe (Fig. D) zeigt fast die Zellformen des gewöhnlichen Flaschenkorkes.

Die Epidermis der Früchte ist derjenigen des Blattes ausserordentlich ähnlich, nur scheinen die Oberhautzellen, von der Fläche gesehen, etwas gestreckter, als die der Blätter. Höchst charakteristisch für die Hülse ist jedoch ein ungefähr die Mitte des Fruchtfleisches, parallel den Wandungen durchziehendes Gewebe, welches

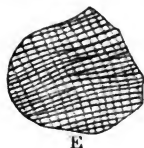
*Cassia lenitiva* Bisch.  
Epidermis des Blattstieles  $144/1$ .



*Cassia lenitiva* Bisch.  
Parenchymgewebe des Blattstieles  $144/1$ .



*Cassia lenitiva* Bisch.  
Mittlere Schicht des Fruchtfleisches, von der Fläche gesehen  $144/1$ .



aus mehreren über einander liegenden Schichten langer, nicht verdickter spitz auslaufender schlauchförmiger Fasern besteht, welche in jeder einzelnen Schicht lückenlos nach derselben Richtung disponiert sind, während die Richtungen der verschiedenen Schichten (von denen bei schwächeren Vergrösserungen zwei übereinander wahrnehmbar sind) unter einander im Winkel sich kreuzen. Dieses Fig. E abgebildete Gewebe findet sich, wenn das Pulver überhaupt Früchte enthält, stets, auch für den wenigst geübten Beobachter unverkennbar, in demselben. Häufigkeit von Stücken Hülsengewebe kann als bezeichnend für ein aus *Fol. Sennae Alex. parv.* dargestelltes Pulver gelten. Das unter der Epidermis, ausserhalb der beschriebenen Faserschicht liegende Fruchtfleisch ist dem grosszelligen Parenchymgewebe des Stengels nicht unähnlich, das innerhalb desselben befindliche besteht aus grösseren Zellen und besitzt daher mehr den Typus eines echten Fruchtfleisches; diejenige Zellschicht, welche die innere Fruchtwand bildet, bietet nichts Charakteristisches. Gewebeelemente der kleinen, auch in den ganzen Hülsen fast verschwindenden Samen habe ich im Sennespulver niemals wahrgenommen.

Auf den ersten Blick scheinen die alexandrinischen Blätter mehr Holzfaser zu enthalten, als die Tinnevely-Sorte. Diese Wahrnehmung forderte zur chemischen Untersuchung der benutzten selbst dargestellten Sennesblätterpulver auf, welche von Herrn Dr. Popp ausgeführt, folgende Resultate gab:

## I. Folia Sennae Alex.

1,85325 g. verloren bei 100—110° C. 0,20925 = 11,29 % Wasser  
 2,1297 g. (lufttrocken) geben mit absolutem Alkohol erschöpft  
 0,3995 g. = 18,76 % bei 100° getrockneten Harzrückstand  
 1,1304 g. (lufttrocken) geben 0,1189 g. = 10,52 % Holzfaser.

## II. Folia Sennae Tinnev.

1,8740 g. verloren bei 100—110° C. 0,1800 = 9,60 % Wasser  
 2,2426 g. (lufttrocken) geben mit absolutem Alkohol erschöpft  
 0,4280 = 19,09 % bei 100° getrockneten Harzrückstand  
 1,2073 g. (lufttrocken) geben 0,1400 = 11,59 % Holzfaser.

Die Vermuthung, dass alexandrinere Blätter mehr Holzfaser enthalten würden, als Tinnevely, war somit nicht bestätigt, vielmehr der Beweis geliefert, dass auf Grund von Feuchtigkeits-Harz- und Holzfaserbestimmungen die beiden Sennesblättersorten nicht unterschieden werden können.

Eine Untersuchung der Blätter von *Solenostemma Arghel* Haym — welche ich übrigens nur ein einziges Mal (während der letzten Jahre) und selbst dann nur sehr spärlich unter Sennesblättern gefunden habe — ist vorbereitet.

## Die Einwirkung von Aether und Alkohol auf Tabak, sowie die Destillation der dadurch gewonnenen Extracte.

Von Dr. J. Skalweit in Hannover.

Um aus einem Tabak Nicotin zu gewinnen, behandelt man denselben mit Ammoniak und Aether (Schloesing) oder mit Säuren und Alkohol und destillirt das Extract unter Zusatz von Kalilauge.

Man nahm bisher an, dass durch Aether bei gleichzeitiger Einwirkung von Alkalien dem Tabak alles Nicotin entzogen wird und dass der auf solche Weise behandelte Tabak vollkommen nicotinfrei sei.

Nach vergleichenden Versuchen, welche ich in dieser Richtung anstellte, zeigte sich jedoch, dass bei der Behandlung des Tabaks mit Schwefelsäure und Alkohol stets eine grössere Ausbeute an Nicotin erzielt wird, als bei der bisher allgemeiner üblichen mit Alkalien und Aether.

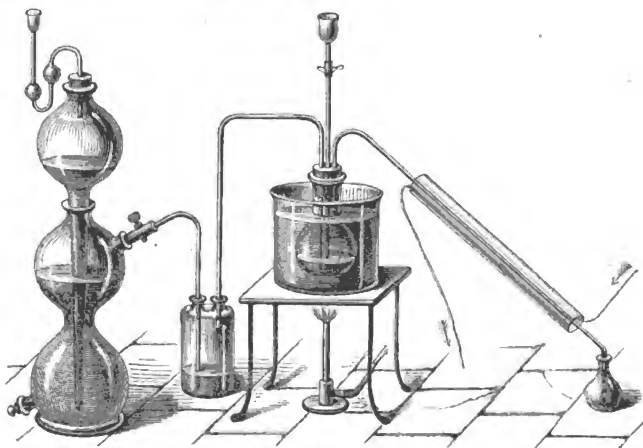
Waren daher alle Fehlerquellen in der Analyse selbst ausgeschlossen, so musste der Beweis erbracht werden können, dass der mit Alkalien und Aether behandelte Tabak — auch nach mehr-tägiger Erschöpfung — immer noch nicotinhaltig sei. —

Ich glaube, dass mir dieser Beweis gelungen ist. —

Bevor ich jedoch in denselben eintreten kann, ist es erforderlich, die bei den Analysen angewandte Methode als eine unzweifelhaft brauchbare zu erweisen.

Diese Methode ist der Hauptsache nach bereits in diesem Blatte, Band 219 Seite 36 u. f., beschrieben; sie ist von mir nur darin etwas modificirt, dass nicht nur am Schluss der Operation ein Wasserstoffstrom durch den Apparat geleitet wird, sondern bereits von Anfang an. Ausserdem empfiehlt es sich in dem der Destillation unterworfenen Kölbchen, die Einrichtung so zu treffen, dass der Kork ausser den beiden Zuführungs- und Abführungs-röhren noch eine dritte Bohrung erhält, welche durch eine bis auf den Boden reichende, durch Quetschhahn von einem Rundtrichter-chen abgeschlossene Röhre ausgefüllt wird. Durch die letztere Röhre giebt man 2 — 3 mal je 5 C. C. warmes Wasser zu dem destillirenden Extract und zwar sobald dasselbe beginnt, trocken zu werden.

Beistehende Skizze veranschaulicht am besten, den zur De-stillation dienenden einfachen Apparat:



H-entwickler. Waschflasche. Schwefelsäure-Bad. Kühler. Destillat.

## A. Versuche mit reinem Nicotin.

Von einer Lösung (A) von 11,745 g. reinem Nicotin in Wasser zu 100 aufgefüllt, verbrauchten zur Neutralisation:

5 C.C. . . .	36,2	$\frac{1}{10}$ Normal. Schwefelsäure =	11,73 % N.
2 - . . .	14,5	-	11,75 -
1 - . . .	7,2	-	11,73 -

1) 5 C.C. (A) destillirt mit 15 C.C. Wasser und Kalilauge.

1. Destillat . . . . . 34,1 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure.

(Nach Hinzufügung von 5 C.C. Wasser)

2. Destillat. . . . . 1,9 - - -

(nach weiterer Hinzufüg. v. 5 C.C. Wasser)

3. Destillat . . . . . 0

---

36,0 C.C. . . = 99,5 %.

2) 2 C.C. (A) destillirt mit 10 C.C. Wasser

1. Destillat . . . . . 14,3 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure.

(Nach Hinzufügung von 5 C.C. Wasser)

0,1 - - -

---

14,4 C.C. . . = 99,4 %.

3) 1 C.C. (A) mit 10 C.C. Wasser

1. Destillat . . . . . 7,2 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure.

(nach Hinzufügung von 5 C.C. Wasser)

0

---

7,2 C.C. . . = 99,3 %.

4) 2 C.C. (A) mit 20 C.C. Wasser

1. Destillat . . . . . 14,4 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure.

2. Destillat . . . . . 0

---

14,4 C.C. . . = 99,4 %.

Diese Zahlen sind so übereinstimmend, dass es nur noch erübrigte, nachzuweisen, dass im Destillat sich kein Ammoniak befindet.

Es wurde zu diesem Zweck das Destillat nach der Neutralisation bis zur Syrupconsistenz bei 50° C. eingedampft, mit absolutem Alkohol behandelt und von dem ausgeschiedenen Lackmus-Farbstoff und etwaigen Salzen durch Filtration getrennt. Die auf dem Filter zurückbleibende Masse wurde nach dem Auswaschen mit Alkohol in heissem Wasser gelöst, mit Salzsäure angesäuert und kochend mit Chlorbarium versetzt.

In allen 4 Fällen entstand nach längerem Stehen nicht die geringste Trübung und ist somit die Abwesenheit von Ammoniak erwiesen.



## B. Versuche mit Ammoniumsulfat.

6,6 g. reines Ammoniumsulfat wurden zu 1 Liter gelöst (B).

1) 20 C. C. dieser Lösung mit 10 C. C. Kalilauge (1,159) destillirt.

1. Destillat brauchte . . . . . 19,8 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normals.

2. Destillat . . . . . 0,0

= 99,0 % Ammonsulfat.

2) 20 C.C. B destillirt mit 5 C. C. Kalilauge

1. Destillat brauchte . . . . . 19,6 C.C.

(Hinzufügung von 5 C. C. Wasser) 2. Destillat 0,3 -

19,9 C.C.

= 99,5 % Ammonsulfat.

3) 20 C.C. B. mit 2 C.C. Kalilauge.

1. Destillat . . . . . 19,6 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normals.

2. - . . . . . 0,2 - -

3. - . . . . . 0 - -

19,8 C.C. -

= 99 % Ammonsulfat.

Das Destillat vom Versuch 2) wurde nach dem Neutralisiren in der vorhin beschriebenen Weise eingedampft, mit Alkohol gefällt und mit Chlorbarium versetzt.

Es wurden erhalten

0,231 Bariumsulfat, entsprechend = 99,1 % Ammonsulfat.

Es gelingt daher bei meiner Anordnung des Apparats das in einer Lösung befindliche Ammoniak mit Kalilauge vollständig zu destilliren und fast absolut genau wieder zu gewinnen.

## C. Versuche mit Gemischen von Nicotin und Ammoniumsulfat.

1) 20 C.C. Nicotinelösung A mit 20 C.C. Ammonsalzlösung B destillirt gaben ein Destillat, zu dessen Neutralisation 34,0  $\frac{1}{10}$  Normalsäure erforderlich waren.

Nach Hinzufügung von 5 C. C. Wasser wurden noch weitere 0,2 C.C. im Destillat erhalten, bei der dritten Destillation ging nichts als Wasser über.

2) 5 C.C. A mit 10 C.C. B.

1. Destillat verbrauchte 41 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure.

2. - - 3,7 - - -

3. - - 1,1 - - -

4. - - 0,1 - - -

5. - - 0 - - -

45,9.

## 3) 1 C.C. A mit 20 C.C. B.

1.	Destillat verbrauchte	17,0 C.C.	$\frac{1}{10}$	Normalsäure.
2.	-	0,1	-	-
3.	-	0	-	-
		17,1 C.C.	-	-

Die neutralisirten Destillate, bei niedriger Temperatur eingedampft mit Alkohol aufgenommen, filtrirt etc. und gefällt, gaben:

- 1) 0,2314 g. Bariumsulfat.
- 2) 0,1170 - -
- 3) 0,2315 - -

Man gewinnt demnach auch aus Gemischen von Nicotin und Ammoniaksalz beide Körper fast absolut genau durch einfache Destillation im Wasserstrom und kann das Ammonsalz aus dem Destillat durch Alkohol gänzlich abscheiden.

Da nun meine Methode zur Nicotinbestimmung auf die Prüfung des Destillats und die Abscheidung des darin befindlichen Ammonsalzes ein Hauptgewicht legt, so ist es zunächst ganz gleichgiltig, ob in der zu destillirenden Nicotininlösung Ammonsalze sich befinden oder nicht.

Es mag nur noch dabei hervorgehoben werden, dass das Eindampfen eines Destillats von 20 — 30 C.C. erheblich einfacher ist, als das Eindampfen von 500 — 1000 C.C., welche man durch die Destillation im Wasserdampfströme erhält.

## D. Versuche mit Tabak.

20,25 g. bei 50° C. getrockneter, fein pulverisirter Tabak (Paraguay) wurden mit 10 C.C. Normal-Schwefelsäure und 200 C.C. 98 % tigem Alkohol übergossen, 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht und zu 250 C.C. aufgefüllt.

Hievon 100 C.C. mit Kalilauge in der oben beschriebenen Weise destillirt.

Destillat verbrauchte 19,2 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normalsäure. Destillat eingedampft und darin das Ammoniumsulfat bestimmt, ergab 0,003 g. Bariumsulfat.

Nimmt man an, dass diese geringe Menge von Ammoniak bereits durch die vorherige Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol in dem Auszug vorhanden gewesen, so würden von den 19,2 C.C.

$\frac{0,003}{0,01165} = 0,25$  C.C. in Abzug zu bringen sein, und der Tabak enthielte darnach  $\frac{19,2 - 0,25}{5} = 3,79\%$  Nicotin.

Lässt man jedoch die Möglichkeit zu, dass eine geringe Zersetzung des Nicotins bei der Destillation stattgefunden, so müsste das gefundene Ammoniak auf Nicotin umgerechnet werden und es wären gefunden

$19,2 - \frac{0,25 \cdot 17}{162} = 19,17$  C.C. entsprechend  $3,85\%$  Nicotin.

Um einen Anhalt darüber zu gewinnen, wie das aus dem Tabak gewonnene Extract zusammengesetzt sei, und ob es wahrscheinlich, dass durch die Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol — entgegen den in Betreff der Löslichkeit von Ammoniumsulfat in Alkohol bekannten Thatsachen — Ammoniumsulfat aus dem Tabak ausgezogen wird, ist folgender Versuch angestellt worden.

100 C.C. der unter D bereiteten Nicotininlösung wurden mittelst Natronlauge titirt.

Dieselben verbrauchten 39 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normallauge, also merkwürdigerweise fast genau so viel, als, auf Schwefelsäure berechnet, nach der gesetzten Menge Normalsäure darin enthalten sein konnte.

War schon ein solches Resultat im höchsten Grade auffallend, so musste es noch mehr befremden, dass diese mit Natronlauge neutralisirte und eingedampfte Lösung, fast vollständig schwefelsäurefrei war.

Sie ergab nämlich nur 0,002 g. Bariumsulfat.

Diese geringe Menge Schwefelsäure deckt jedoch nicht den hundertsten Theil des im Extract enthaltenen Nicotins und es wird daher weder Nicotinsulfat in erheblicher Menge, geschweige denn Ammoniumsulfat bei einer derartigen Behandlung mit Schwefelsäure und Alkohol aus einem Tabak extrahirt.

Die Schwefelsäure spielt vielmehr nur eine sekundäre Rolle bei dem Process, sie zersetzt die Nicotinverbindungen im Tabak und während der letztere vom Alkohol aufgenommen wird, geht gleichzeitig eine starke organische Säure in das Extract über.

Die Isolirung dieser Säure ist mir bislang nicht gelungen, da ihre Baryt- und Kalksalze nicht krystallisationsfähig zu sein scheinen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass dieselbe auf den Geschmack und das Aroma des Tabaks von entscheidendem Einfluss ist.

Nach diesen Erfahrungen bleiben nur noch 2 Fragen zu beantworten:

1) Wird durch Schwefelsäure und Alkohol alles Nicotin aus einem Tabak herausgezogen?

2) Bleibt bei der Behandlung mit Kalilauge und Aether noch Nicotin im Tabak?

Die erste Frage darf mit „Ja“ beantwortet werden, da in oben beschriebener Weise behandelter Tabak nach dem Auswaschen mit Alkohol, Trocknen, Anfeuchten mit Kalilauge und Extrahiren mit Aether eine Flüssigkeit hinterliess, welche mit Kalilauge destillirt, keine messbare Menge Nicotin lieferte.

Die zweite Frage kann nicht unbedingt bejaht werden.

Bei einzelnen Tabaken lieferte der mit Kalilauge und Aether ausgelaugte Tabak bei der darauf folgenden Behandlung mit Alkohol und Schwefelsäure nur Spuren von Nicotin, welche vernachlässigt werden dürfen, bei anderen Tabaken stieg die Menge des im Tabak zurückgebliebenen Nicotins bis auf  $\frac{1}{2}$  %. Dies letztere ist namentlich bei wenig-saftreichen und bei solchen Tabaken der Fall, welche durch den Wenderott'schen Apparat nachfermentirt worden sind. Es scheint demnach bei der Tabaksanalyse angezeigt; die Bereitung des Extracts mit Alkohol und Schwefelsäure vorzunehmen und nicht mit Kalilauge und Aether.

Um bei der Destillation brauchbare Resultate zu erhalten, ist es stets erforderlich, das neutralisirte Destillat auf Ammonsulfat zu prüfen.

Je concentrirter das Destillat, desto leichter ist diese Prüfung auszuführen.

Die grösste Concentration bei exacten Resultaten erzielt man bei der soeben empfohlenen Anordnung der Destillationsapparate.

---

## B. Monatsbericht.

**Beitrag zur Ermittlung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden.** — Zu der von Prollius empfohlenen und Bd. 219 S. 85 des Archivs der Pharmacie veröffentlichten Methode der Ermittlung des Alkaloidgehaltes der Chinarinden bemerkt H. Killer, Chemiker der Chinin-Fabrik Zimmer in Frankfurt Folgendes:

„Ich habe die Methode mit allen mir bekannten anderen verglichen und halte das Verfahren mit Aether und zwar so wie P. es angegeben, abgesehen von einem Irrthume, auf den ich weiter unten zurückkomme, für das beste und am schnellsten und genauesten arbeitende.

Die Methode mit Alkohol ist nicht so genau und angenehm zu gebrauchen, wie die mit Aether. Ich selbst bediene mich fast immer derselben und verfahre folgendermassen: Ein nicht zu kleines Quantum Rinde (20 g.) wird mit der Ammoniak- und Aetherweingeistmischung (nach Prollius) in einem gut zu verschliessenden Glase, dessen Tara plus Rinde notirt, geschüttelt und circa 2 Stunden unter öfterem Durchschütteln stehen gelassen, dann wiege ich das Ganze und finde nun das Gewicht der ätherischen Lösung, davon wiege ich nun die Hälfte oder irgend ein bestimmtes Quantum ab und verdampfe es bis zur Verjagung des Aethers und Alkohols.

Den erhaltenen Rückstand nehme ich mit etwas überschüssiger verdünnter  $\text{SO}^4\text{H}^2$  und heissem Wasser auf, filtrire von dem abgeschiedenen Wachs und Chinasäure ab und fälle nach dem vollständigen Erkalten die saure Lösung der Gesamtalkaloide mit Natronlauge; nach dem Auswaschen werden die Alkaloide auf dem tarirten Filter getrocknet (bei  $115^\circ$ ) und gewogen.

Nun hat Prollius aber geglaubt, dass bei seiner Alkoholmethode der Rückstand die Gesamtalkaloide enthalte und bei der Aethermethode derselbe nur „Chinin und in Aether lösliche Nebenalkaloide“ sei. Es ist dies, was die letztere Annahme betrifft, durchaus irrthümlich.

Es herrscht vielfach die Ansicht, dass Aether nur Chinin aus der Rinde ausziehe, aber dadurch, dass sich die Alkaloide gewissermaassen im status nascendi befinden, scheinen sie alle in Aether löslich zu sein, während die meisten, wenn einmal ausgeschieden, darin schwer löslich sind. Ich wiederhole, dass ich nach der Aethermethode die Alkaloide der betreffenden Rinde stets vollständig und sehr rein erhalten habe und die Methode für

eine sehr gute zum Gebrauche bei Apothekenvisitationen, aber nicht zur Bestimmung des Chinins allein halte.“ (*Pharm. Centralh.*, 1881. No. 50.) G. H.

**Ueber Otto's Methode zur Bestimmung des Fuselöls im Branntwein.** — Um Fuselöl im Branntwein zu bestimmen, wird nach Otto der Branntwein mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherauszug abgehoben. Nach dem Verdunsten des letzteren soll der Amylalkohol zurückbleiben und am Geruche zu erkennen sein. Zur annähernden quantitativen Bestimmung wird der nach dem Verdunsten verbleibende Rückstand mit Schwefelsäure und chromsaurem Kali oxydirt, die gewonnene Baldriansäure in das Bariumsalz umgewandelt und gewogen.

C. Krauch (Versuchsstation Münster) hat gefunden, dass die Bestimmung des Amylalkohols der käuflichen Branntweinsorten nach der Otto'schen Methode nicht möglich ist, wenn schon sich dieselbe vielfach unter den Anleitungen zur Analyse von Nahrungsmitteln u. s. w. aufgeführt findet.

Verf. stellte eine Reihe von Versuchen an mit ächtem Fruchtbranntwein, mit Kartoffelbranntwein, mit Spiritus, dem in verschiedenen Verhältnissen Fuselöl zugesetzt worden war, u. s. w., und fand immer, dass es unmöglich war, durch den Geruch Unterschiede zwischen den nach der Ausschüttelung mit Aether und Abdunstung desselben verbleibenden Rückständen der verschiedenen Branntweine zu erkennen. Die Rückstände wurden in der vorgeschriebenen Weise oxydirt und die organischen Säuren in Bariumsalz übergeführt; in allen Fällen waren die erhaltenen Salze nichts weiter als essigsaures Barium.

Die Otto'sche Methode, so werthvoll ihre practische Anwendung bei Untersuchung von Kornbranntwein auf einen Zusatz von Kartoffelspirituss erscheint, ist demnach nicht zuverlässig, wie ja auch ihre Brauchbarkeit durch exacte Versuche bislang noch nicht festgestellt wurde. (*Repertor. anal. Chem.*, 1881. No. 24.)

G. H.

**Krystalloïde in *Pinguicula vulgaris*.** — Prof. Russow machte in der Naturforscher-Gesellschaft zu Dorpat die Mittheilung, dass er in der Epidermis der Blätter von *Pinguicula vulg.*, sowohl auf der Ober-, als Unterseite, namentlich in der unteren Blatthälfte, ferner an der Epidermis des Blütenstiels, in den Stielzellen der Drüsenhaare genannter Theile und in den gegen das Ende zugespitzten Haaren, welche den Schlund der Corolle auskleiden, Krystalloïde, von der Gestalt vierseitiger, an den Rändern zugeschärfter Tafeln, geldrollenartig neben einander gelagert und zwar wie die ähnlich geformten, nur kleineren Krystalloïde bei *Lathraea squamaria*, in den Zellkernen, gefunden habe. Die

einzelnen Krystalloide erreichen einen Durchmesser von etwa 4 Mikromillimeter; die Zellkerne einen Durchmesser von 27 bis 37 Mkm. und ebenso lang sind die gerade stäbchenförmig oder wurmförmig gekrümmten Krystalloïdreißen. Vielleicht steht die verhältnissmässig reichliche Ablagerung von Eiweisskrystallen in den Zellen der vegetativen Region im Zusammenhange mit der bekannten Eigenschaft der Insectenfresserei der Pinguicula. (*Durch Pharm. Zeitschr. f. Russl., 1881. No. 50.*) G. H.

**Gänseeierhaut als Hygrometer.** — O. Mithoff hat als einen sehr geeigneten Stoff, in Hygrometern die Haare und Pflanzenfasern zu ersetzen, die innere Haut der Gänseeier befunden. Diese Haut, durch Salzsäure von der Kalkschicht befreit und entfettet, dehnt sich nach den angestellten vergleichenden Versuchen durch die aufgesogene Feuchtigkeit in weit stärkerem Maasse aus, als das Menschenhaar. Die Haut wird mittels Kautschuk auf eine (15 mm. breite und abgewickelt 175 mm. lange) Spirale von vergoldetem Pendelstahl geklebt, das eine Ende der Spirale festgeklemmt und das andere direct zum Eingreifen an eine mit Zeiger versehene Axe gebracht. Das Instrument ist natürlich auch thermischen Einflüssen unterworfen, aber nur in geringem Grade im Vergleich zu dem Einflusse, welchen die Feuchtigkeit ausübt. (*Repertor. anal. Chem., 1881. No. 24.*) G. H.

**Sicherheitspapier für Wechsel etc.** — Um die Aenderung an Schriftstücken zu verhüten, versetzt N. J. Heckmann das zum Leimen verwendete Leimwasser mit 5 Procent Cyankalium und Schwefelammonium und lässt das geleimte Papier durch eine dünne Lösung von schwefelsaurem Mangan oder Kupfer gehen. Wird auf solchem Papier, welches mit gewöhnlicher, aus Galläpfeln und Eisenvitriol bestehender Tinte beschrieben ist, eine Schriftvertilgung mittels Säuren versucht, so verwandelt sich die Tinte sofort in augenfälliger Weise von Schwarz in Blau oder Roth, je nach dem angewendeten Salze; werden zum Zwecke der Schriftvertilgung Alkalien verwendet, so wird das Papier braun. Will man durch Radiren eine Fälschung vornehmen, so wird die Farbenschicht von der Oberfläche des Papieres abgenommen und es erscheint der weisse Kern des Papieres, da sich die Farbe nur an der Papieroberfläche befindet. (*Dingler's Journ. Band 242. Heft 5.*)

G. H.

**Festes Petroleum.** — In der Tagespresse, wie in den Fachblättern macht in der letzten Zeit das „feste Petroleum“ viel von sich reden und zwar rühmte sich ein in Russland wohnender Deutscher, P. N. Dittmann, festes wachshartes Petroleum hergestellt zu haben, das durch Aufgiessen einer Flüssigkeit oder

Bestreuen mit einer Substanz, die in jeder Haushaltung vorhanden ist, leicht wieder flüssig gemacht werden könne. Die Nachricht fand bei den Sachverständigen wenig Gläubige, wenn schon sich Niemand verhehlen konnte, dass eine solche Entdeckung für den Transport des Petroleum besonders da, wo das Material zu den Fässern schwer zu beschaffen ist, wie z. B. in Baku, von höchstem Vortheil sein würde.

Wie jetzt feststeht, bewirkt der Erfinder die Umwandlung des Petroleum in einen „festen“ Körper dadurch, dass er Seife in demselben auflöst; es hat sich aber auch schon herausgestellt, dass der Vortheil des festen Petroleum ein durchaus imaginärer ist. Petroleum, in welchem unter Erwärmen 2 bis 3 % Seife gelöst worden sind, erstarrt beim Erkalten zu einer geléeartigen Masse. Alkaliseifen eignen sich nicht so gut, als die Seifen der Erdalkalien oder der Thonerde, von denen ja bekannt ist, dass sie sich in Benzin, Petroleum u. dergl. lösen, beruht doch darauf die Herstellung wasserdichter Gewebe. Die Verflüssigung solchen festen Petroleum erfolgt durch Uebergiessen mit einer Säure, die Seife wird zersetzt, die abgeschiedenen Oelsäuren lösen sich in dem flüssig gewordenen Petroleum, etwa im Ueberschuss zugesetzte Säure sammelt sich am Boden des Gefässes. Als eine solche Säure eignet sich auch Essigsäure, folglich auch Essig, daher die Angabe, dass die Verflüssigung mit einer in jeder Haushaltung zu findenden Substanz bewirkt werden könne.

Auf die Verwendung von Seife zum Festmachen von flüssigen Kohlenwasserstoffen wurde schon 1879 in England ein Patent genommen. Es ist dasselbe aber nicht zur Verwerthung gelangt. Wahrscheinlich deshalb, weil bei einem so billigen Stoffe, wie Petroleum ist, auch die kleine Ausgabe für Seife ins Gewicht fällt, weil besondere Vorrichtungen dazu gehören, sie im Petroleum zu lösen und weil endlich das so fest gemachte Petroleum durchaus nicht etwa eine starre Masse bildet (mindestens bei geringen Seifenzusätzen), sondern nur ein Gelée. Dieses aber giebt bei jeder Temperaturveränderung Flüssigkeit ab, so dass das sogenannte feste Petroleum auch in undurchdringlichen Gefässen transportirt werden muss. Der Schwierigkeiten, welche sich in den Haushaltungen dem Flüssigmachen solchen Petroleum entgegenstellen würden, ist dabei gar nicht zu gedenken. (*Nach Pharm. Centralh., 1881. No. 51.*)  
G. H.

**Zur Reinigung des Naphtalins.** — Bekanntlich röthet sich selbst sehr rein weisses Naphtalin nach kürzerer oder längerer Zeit an der Luft, und erst mehrfache Krystallisationen, Auswaschungen, Destillationen etc. vermögen die Tendenz dazu zu beseitigen.

G. Lunge ging von der Annahme aus, dass die Röthung des Naphtalins derjenigen des Phenols sehr analog sei und davon her-



rühre, dass das Naphtalin sehr schwer von den letzten Spuren Phenol zu befreien ist. Das allerreinste Phenol röthet sich nicht, bei Gegenwart auch nur von Spuren höherer Homologen dagegen tritt die Röthung nach kürzerer oder längerer Zeit ein, und es scheint dabei die Gegenwart von Spuren von Mineralsäuren und von Sauerstoff ebenfalls mitzuwirken.

Verf. versuchte deshalb, durch vorgängige Oxydation diejenigen Körper sofort zu bilden, welche sonst allmählich das Phenol oder Naphtalin röthen würden und sie als nicht flüchtige durch Destillation zurückzuhalten.

Er setzte bei der sonst wie gewöhnlich durch starke Säuren und Alkalien ausgeführten Reinigung des Naphtalins ein Oxydationsmittel zu und fand, dass man dann durch ganz einfache Operationen zum Ziele kommt. Man schmilzt das Rohnaphtalin, setzt 5—10 Proc. (vom Gewicht des Naphtalins) 66grädige Schwefelsäure, und wenn das flüssige Naphtalin und die Säure gut mit einander verrührt sind, allmählich 5 Proc. fein geriebenen Braunstein oder noch besser regenerirtes Mangandioxyd (getrockneten Weldonschlamm) zu und erhitzt auf dem Wasserbade, bis keine weitere Einwirkung mehr eintritt, was im ganzen 15—20 Minuten dauert. Man lässt nun erkalten, schmilzt den Naphtalinkuchen mehrmals mit Wasser, zuletzt mit Zusatz von etwas Natronlauge und wieder mit reinem Wasser.

Der schliesslich gewonnene Kuchen wird nun destillirt, wobei weitaus die Hauptmasse ganz constant innerhalb 1 bis 2 Temperaturgraden übergeht und als Reinnaphtalin aufgefangen wird. Im Kleinen nimmt man dafür einen Kolben mit hohem Hals oder Fractionirungsaufsatz; im Grossen jedenfalls am besten einen Dephlegmirungsaufsatz auf der Retorte.

Das nach diesem einfachen und billigen Verfahren gewonnene Naphtalin hat sich seit acht bis neun Monaten völlig weiss gehalten, während Proben des sogenannten chemisch reinen Naphtalins einiger der renommirtesten Fabriken, unter denselben Bedingungen schon längst Rosafarbe angenommen haben. (*Repertor. anal. Chem.*, 1881. No. 21.) G. H.

**Zur Reinigung des Paraffins.** — Statt das Paraffin in hydraulischen Pressen von den flüssigen Kohlenwasserstoffen zu befreien und es auf diese Weise so fest als möglich zu machen, empfiehlt E. v. Hächt, die öltartigen Stoffe mittelst überhitzten Wasserdampfes zu entfernen. Das Paraffin wird nach dem neuen Verfahren in eine Destillirblase gefüllt, welche der gewöhnlichen vollständig ähnlich ist. Ein Ausflusshahn ist am Grunde derselben angebracht, so dass man den Inhalt entfernen kann, wenn die Oele durch den überhitzten Wasserdampf ausgetrieben sind. Man klärt dann das Paraffin durch die bekannten Mittel und erhält auf

diese Weise ein Fabrikat, dessen Schmelzpunkt erst bei 70° liegt. Die nebenher erhaltenen Oele sind sehr gleichmässig und schön. (*Chemiker-Ztg.* 1881. No. 50.) G. H.

**Lichen esculentus.** — E. Lacour fand in 100 g. pulverisirten Lichen esculentus

Wasser = 7 g., Asche = 40 g.

Die Zusammensetzung der Asche war:

Sand . . . . .	12,000
Eisenoxyd. . . . .	3,120
Kalk . . . . .	12,256
Natron . . . . .	0,040
Kohlensäure . . . . .	9,460
Schwefelsäure . . . . .	0,144
Salzsäure . . . . .	0,048
Phosphorsäure . . . . .	2,768
Verlust . . . . .	0,164
	<hr/> 40,000.

Der Stickstoffgehalt war 0,3 %, = 1,890 % stickstoffhaltige Substanzen. Die weiteren Bestandtheile sind:

Fettstoffe und Wachs . . . . .	0,730 %.
Chlorophyll . . . . .	0,270 -
Gummi . . . . .	3,300 -
Unkrystallisirten Zucker . . . . .	2,870 -
Krystallisirten Zucker . . . . .	1,200 -
Lichenin . . . . .	10,750 -
Stickstoffhaltige Stoffe . . . . .	1,890 -
Cellulose . . . . .	31,990 -
	<hr/> 53,000 %.

oder:

Pflanzenstoffe . . . . .	53,000 %
Mineralstoffe . . . . .	47,000 -

(*Répertoire de Pharmacie.* VIII. pag. 449.)

Bl.

**Zuckergehalt der Kaffee Frucht.** — Nach Boussingault enthält die Kaffee Frucht, welche die Grösse einer Vogelkirsche hat, ein gelbliches, etwas zuckersüssschmeckendes Fleisch.

Die gepflückten Früchte wurden sofort mit Alkohol übergossen, davon 6,4 Kilo Alkohol abgezogen, so dass 9,03 Kilo Früchte, welche mit Alkohol getränkt waren, übrig blieben.

A. Der Alkohol hatte eine Ambrafarbe, schmeckte wenig süss, einen bitteren Geschmack hinterlassend, reagirte säuer, und enthielt 72 g. Mannit, 233,3 g. Invertzucker und 65,9 g. Rohrzucker.

B. Die mit Alkohol getränkten Früchte, wogen getrocknet 3,8 K. und enthielten Mannit 20 g., Invertzucker 131,1 g., Rohrzucker 32,7 g.

Die procentische Zusammensetzung der getrockneten Früchte ist:

Mannit . . . . .	2,21 %.
Invertzucker . . . . .	8,73 -
Rohrzucker . . . . .	2,37 -
Nicht bestimmte Stoffe .	86,69 -
	<hr/> 100,00 %.

Die weingeistigen Lösungen vom Fleisch und den Samen, von ihrem Endocarp befreit, enthielten Aepfelsäure und Caffein.

Die im Trockenschrank ausgetrockneten Früchte enthielten 47,93 % Samen; frische in Venezuela ausgetrocknete Früchte enthielten:

Nicht geschälte Samen . .	33,4 %.
Trocknes Fleisch . . . .	5,6 -
Wasser . . . . .	61,0 -
	<hr/> 100,0 %

Das von den Samen befreite Fleisch der Kaffeefrucht, einer Gährung unterworfen, muss somit ein den Kirschen ähnliches spirituöses Getränk geben. (*Répertoire de Pharmacie. VIII. p. 491.*)  
Bl.

**Analyse des Uruno-Thorits.** — Dieses Mineral soll aus der Champlain-Eisenregion stammen, hat eine dunkelrothbraune Farbe, Harz- beinahe Glasglanz, einen gelbbraunen Strich, etwas muschlichen Bruch, lässt sich mit dem Messer schaben, spec. Gew. 4,1265. Seine Zusammensetzung ist nach Parson:

Feuchtigkeit und Krystallwasser .	11,31
SiO <sup>2</sup> . . . . .	19,38
ThO . . . . .	52,07
PbO . . . . .	0,40
Al <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	0,33
Ur <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	9,96
Fe <sup>2</sup> O <sup>3</sup> . . . . .	4,01
CaO . . . . .	2,34
MgO . . . . .	0,04
Na <sup>2</sup> O . . . . .	0,11
	<hr/> 99,95.

(*Journal of american chemical society. No. 2. VIII. pag. 75.*)  
Bl.

### **Cobalthaltiger Gersdorffit und Jamesonit.**

1) Dieser Gersdorffit kommt in Benahanis (Provinz Malaja Spanien) vor und ist mit grossen, weissen, krystallinischen Massen von Calcit verbunden. Spec. Gew. 5,856, Farbe grau.

Das reine Mineral wird durch HCl nicht angegriffen, aber mit  $\text{NO}^3\text{H}$  behandelt, zersetzt. Die Analyse ergab nach F. A. Genth.

S . . . . .	22,01
As . . . . .	39,71
Fe . . . . .	1,12
Ni . . . . .	24,83
CO . . . . .	12,54
Cu . . . . .	0,25
	<hr/>
	100,46.

Verbunden mit dem Gersdorffit und Calcit werden gefunden Chalcopyrit, Erythrit, Pharmacolit, Lavendulit, Olivenit und Arragonit.

2) Jamesonit aus der Provinz Haelva hat ein spec. Gew. von 5,467 und ist von stahlgrauer Farbe. Mit HCl bildet sich, unter Entwicklung von  $\text{H}^2\text{S}$ , Bleichlorid, und bei der Behandlung mit  $\text{NO}^3\text{H}$  scheidet sich Antimonoxyd, Bleisulfat und Schwefel ab. Die Analyse ergab:

Fe . . . . .	5,95
AgCu . . . . .	0,28
Pb . . . . .	38,29
Sb . . . . .	33,15
S . . . . .	23,60
	<hr/>
	101,27

woraus sich die Formel  $(\text{Pb Fe})^2\text{Sb}^2\text{S}^5$  ableiten lässt. (*Journal of the american chemical society. VIII. p. 43.*) Bl.

**Fucus vesiculosus** wurde von Frank Frisby analysirt. Die Resultate waren:

Wasser . . . . .	2,26	} 10,000.
Asche . . . . .	1,59	
Organische Bestandtheile . . . . .	6,15	
Chlorkalium . . . . .	0,348	} 1,599.
Jodnatrium . . . . .	0,252	
Bromnatrium . . . . .	0,324	
Phosphorsaure Magnesia . . . . .	0,312	
Phosphorsaurer Kalk . . . . .	0,225	
Schwefelsaurer Kalk . . . . .	0,138	

Beim Digeriren des Fucus mit siedendem Alkohol, heissem Filtriren und Erkaltenlassen wurden kleine, farblose, schlanke, nadelförmige Krystalle von Mannit erhalten, aus 10 g. 0,046 Mannit.

Beim Destilliren von 10 g. Fucus wurden 0,012 riechendes Oel gewonnen. Das Decoct reagirte sauer, doch gelang es nicht, eine freie Säure abzuscheiden.

Ueber die medicinische Wirkung stellte Frisby an sich selbst Versuche an. Er enthielt sich kohlenstoffhaltiger Getränke, genoss nur von Kohlenstoff möglichst freie Nahrungsmittel, vermied möglichst körperliche Anstrengung und Sonnenlicht und begann mit dem Fluidextrat, viermal täglich vor dem Essen und Schlafengehen 3,654 g. Dies wurde 5 Tage fortgesetzt, dann die Dosis 5 Tage lang auf 7,308 g. gesteigert. Jetzt hatte der Harn Spuren von Färbung. Die Dosis wurde nun auf 14,616 g. vermehrt, nach 4 Tagen war der Harn entschieden gefärbt, hatte einen sehr unangenehmen Geruch und schied beim Stehen an der Oberfläche Fett ab. Am 15. Tage hatte Frisby 750 g. und am 20. Tage 2 Kilog. und 375 g. Körpergewicht verloren. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. pag. 434 bis 437.*) R.

**Feinste Giftproben.** — Die Chemiker benutzen schon lange bei einigen alkaloidischen und glycosidischen Giften die äusserst intensive Reaction der Frösche, Mäuse und auch andrer Warmblüter als physiologisches Reagens auf Giftgaben, die chemisch nur äusserst schwer oder gar nicht nachweisbar sind; sowie um für die verschiedensten unreinen Mischungen, z. B. des Mageninhalts vorläufig festzusetzen, ob sich wohl die betreffenden Gifte darin befinden. Diese Gifte sind: das Strychnin, Atropin, Hyoscyamin, Veratrin, Antiarin, Curarin, Muscarin und Digitoxin u. a. in ähnlichen kleinen Mengen durch physiologische Reaction nachzuweisen.

Von Strychnin tödten Frösche und Mäuse unter Tetanus . . . . .	0,00005 g. (Falck jr.)
Von Atropin bewirken bei Warmblütern und Menschen Pupillenerweiterung . . . . .	0,0001 g. (Gräfe). 0,0000005 g. (Ruitr).
Von Veratrin bewirken bei Fröschen Verlängerung der Muskelcurve . . . . .	0,00005 g. (v. Bezold).
Von Digitoxin bewirken bei Fröschen systolischen Herzstillstand . . . . .	0,0001 g. (Schmiedeberg).
Von Antiarin bewirken bei Fröschen systolischen Herzstillstand . . . . .	0,00005 g. (Schmiedeberg).
Von Curarin bewirken bei Fröschen Lähmung der motorischen Nervenendigungen . . . . .	0,000005 g. (Preyer).
Von Muscarin bewirken bei Fröschen diastolischen Herzstillstand . . . . .	0,0001 g. (Schmiedeberg).

Diese Gifte können sonach nicht nur in sehr kleinen Gaben, als aus dem Pflanzenreich stammend, erkannt, sondern durch die charakteristischen Reactionen auch sogleich von einander unterschieden werden. Anorganische Gifte mit solch intensiver Reaction auf den Thierkörper existiren nicht. So ausserordentlich fein diese

physiologischen Giftproben auch sind, so dass man nicht mehr glauben sollte, noch feinere auffinden zu können, so ist nach M. J. Rossbach doch eine Steigerung der Feinheit gelungen und ist nur nöthig, zu diesem Zweck zu den Infusorien herabzusteigen. Diese zeigen charakteristische Erscheinungen und sterben an noch kleineren Gaben alkaloidischer Mittel; nicht etwa deshalb, weil sie empfindlicher als die höheren Thiere sind, sondern nur, weil sie unendlich viel kleiner sind.

Die charakteristischen Erscheinungen bei Vergiftung der Infusorien durch Alkaloide sind bei verhältnissmässig starker Gabe blitzschnelle Aufhebung ihres molecularen Zusammenhangs und vollständiges Zusammenfliessen in einen formlosen Detritus; in verhältnissmässig mittleren und kleinen Gaben Drehbewegungen, starke Aufquellung des ganzen Körpers, sehr starke Dilatation und Lähmung ihrer contractilen Blase; schliesslich ebenfalls Zerfliessen des ganzen Körpers.

Auf Strychnin tritt die hochgradige Erweiterung und Lähmung der contractilen Blase, die Aufquellung des Körpers und die Drehbewegung der Infusorien noch ein bei einer Verdünnung von 1 : 15000. Beim Veratrin tritt die oben bezeichnete Reaction noch ein bei einer Verdünnung von 1 : 8000. Von dem viel schwächeren Chinin werden die Infusorien noch beeinflusst bei Verdünnung von 1 : 5000. Atropin beeinflusst die Infusorien nur bei einer Verdünnung von 1 : 1000 und glaubt Rossbach, dass diese Methode zum Nachweis vielleicht der meisten kleinsten, giftigen Alkaloidmengen eine Zukunft hat. Aetzalkalien, Säuren u. s. w. wirken schon bei Verdünnungen von 1 : 400 — 600, Salze bei 1 : 200 bis 300 nicht mehr giftig ein. (*Rundschau, Jahrg. XXI. pag. 738.*)

C. Sch.

**Bereitung des sogenannten basischen Chininbromhydrats.** — Leger stellte dieses Präparat vortheilhaft nach folgender Vorschrift dar:

Chininsulfat 20 g.

Getrocknetes Kaliumbromid 5,50 g.

Alkohol à 80° 200 g.

Destillirtes Wasser 200 g.

Das Chinin in 100 g. Alkohol durch Erwärmen gelöst, wurde durch das in 15 g. destillirtes Wasser gelösten KBr zersetzt, 5 bis 6 Min. lang erwärmt, dann schied sich das gebildete Kaliumsulfat leicht aus. Auf einem Filter gesammelt, mehrmals mit 25 g. kochendem Alkohol ausgewaschen, schied die erkaltete Lösung noch etwas Kaliumsulfat aus. Davon abfiltrirt, im Wasserbad bis auf 50 g. eingedampft, sind 200 g. destillirtes Wasser zuzusetzen, um das Bromhydrat beim Erwärmen vollständig in Lösung zu erhalten. Die Lösung scheidet nach dem Erkalten eine dichte

krystallinische Masse aus, welche an der Luft getrocknet wird. Die so erhaltenen Krystalle betragen 15 g. und sind vollkommen reines Bromhydrat. Aus der Mutterlauge können durch Abdampfen noch ungefähr 3 g. erhalten werden. Das Chininbromhydrat krystallisirt in sehr weissen und sehr voluminösen Nadeln. (*Répertoire de Pharmacie VIII. p. 392.*) Bl.

**Ueber das hämmerbare Gusseisen und das Ausglühen des Stahles** veröffentlicht Forquignon eine grosse Zahl von Versuchen, durch welche er die chemische Zusammensetzung und die physikalischen Eigenschaften (Widerstandsfähigkeit etc.) zahlreicher aus verschiedenem Material und auf verschiedene Weise gewonnener Proben erforschte.

Bekanntlich ist das hämmerbare Gusseisen das Product eines besonderen metallurgischen Verfahrens, bei dem das in Formen gegossene Eisen einem längere oder kürzere Zeit dauernden Ausglühen mit verschiedenen Cementirpulvern (Eisenoxyd, Kalk etc.) unterworfen wird. Das zuvor harte, brüchige und leicht schmelzbare Metall wird durch diese Behandlung geschmeidig, leicht schmiedbar, ist schwer zu schmelzen und kann mit dem Meissel bearbeitet werden. Diese schon lang bekannte und von geschickten Arbeitern ausgeführte Verbesserung des Gusseisens, wurde 1722 von Réaumur in einem Werke: „L'Art d'adoucir le fer fondu, ou l'art de faire des ouvrages de fer fondu aussi finis que de fer forgé“ zuerst wissenschaftlich behandelt. Seitdem hat die Industrie das Verfahren sehr vervollkommenet, wobei ihr jedoch die chemische Untersuchung bis jetzt nicht gleich schnell folgte.

Ausser einer von Stohmann in seinem Handbuch der Chemie citirten Analyse von Miller, den Untersuchungen von Tresca und Morin, sowie von Lebasteur über die elastischen Eigenschaften dieses Metalles und der ausgezeichneten Monographie von Brüll über dasselbe, bestehen fast alle es betreffende Veröffentlichungen in Patenterklärungen.

Nicht alle Gusseisensorten eignen sich gleich gut für die Verarbeitung; so geben die sehr grauen und die manganhaltigen Sorten schlechte Resultate. Man bevorzugt besonders das aus sehr reinen Mineralien gewonnene Gusseisen mit weissem oder punktirtem Bruche. Das Geschmeidigmachen des Gusseisens geschieht beinahe ausschliesslich bei kleinen Gegenständen: Schüsseln, Sporen, Schnallen etc. Bei einem Durchmesser über 0,030 bis 0,035 Mtr. gelingt das Verfahren weniger gut. Die Dauer des Ausglühens wechselt je nach den Dimensionen der Stücke und der zu erzielenden Qualität von 24 Stunden bis zu 6 Tagen und mehr. Die Ofentemperatur ist hierbei lebhaft Rothglühhitze (etwa 1000°). Eisenoxyd ist das Cementirpulver, welches als grobgepulverter Rotheisenstein heute hierbei meistens angewendet wird. Man schichtet

es mit den zu glühenden Gegenständen in grosse Tiegel, welche man luftdicht lutirt und auf der Feuerplatte des Ofens aufbaut. Vor dem Herausnehmen lässt man erst erkalten.

Forquignons Untersuchungen galten neben der chemischen Zusammensetzung des hämmerbaren Gusseisens dem Auffinden seiner Verschiedenheit von dem Stahle, dem Schmiedeeisen und dem gewöhnlichen Gusseisen. Zu diesem Zwecke wurden vor und nach dem Glühen Analysen gemacht, die verwendeten Gusseisensorten, die Zeit des Glühens und das Cementirpulver methodisch geändert und die Elasticität vor und nach dem Glühen geprüft. Schwefel und Phosphor, die das gewöhnliche Gusseisen zu verunreinigen pflegen, gedenkt der Verf. in einer späteren Arbeit zu erledigen. Er wendet sich daher zur Bestimmung von Kohlenstoff, Silicium und Mangan, welche das Gusseisen ausserdem enthält. Seine Untersuchungen ergaben ihm bei allen Proben fast den gleichen Gehalt von Kohlenstoff = 0,0312 bis 0,0379 pr. g.; Silicium wechselte zwischen 0,00304 und 0,01821 und Mangan zwischen 0,00026 und 0,01788.

Eine Reihe weiterer Versuche galt dem Studium der Einwirkung verschiedener Cementirpulver, von denen der Verf. ausser dem Rotheisensteine: Kohle, Eisenfeile, Kieselerde, ungelöschten Kalk, Pulver von gebrannten Knochen, Kolkothar und eine Mischung von Meersalz mit Kolkothar verwendete.

Weisses Gusseisen wurde geschmeidig, wenn man es längere Zeit zur Rothgluth erhitzte und nahm nicht die geringste Spur Kohle auf, dagegen verwandelten sich 50 bis 55% seines Gehaltes an gebundener Kohle im Inneren der festen Masse in Graphit. Dies ist mit ein Beweis, dass die Theorie, welche das Geschmeidigwerden des Gusseisens einer rein oxydirenden Einwirkung zuschreiben will, eine unrichtige ist. Erfolgt eine Oxydation des Kohlenstoffs, so spielt dieselbe bei dem Verfahren nur eine nebensächliche Rolle.

Der Graphit im hämmerbaren Gusseisen ist eine besondere Varietät von Kohlenstoff, ein echter amorpher Graphit, abweichend durch seine Structur, seine Formationsweise, sowie seine Derivate von dem krystallisirten Graphit, welchen insgemein die anderen Sorten Kohleneisen enthalten. Die Natur dieses amorphen Graphites hat zweifellos, auch nach der Ansicht von Berthelot, einen gewissen Einfluss auf die Eigenschaften des ihn enthaltenden Metalls. Ganz natürlich erscheint es übrigens, dass der bei einer Hitze von etwa 1000° in einem festen Stabe gebildete Kohlenstoff andrer Art ist wie der gewöhnliche Graphit, der krystallisirt erscheint und sich im Inneren von flüssigem Gusseisen bei einer höheren Temperatur als 1200° beim Erkalten absetzt.

Das Abscheiden des amorphen Graphites im hämmerbaren Gusseisen erfolgt reichlich in der ganzen Masse der Stäbe, bald



als kleine sichtbare Anhäufungen, bald als inniges Gemenge mit dem Eisen. Das eines Theiles seiner Kohle beraubte Gusseisen wird geschmeidig und zeigt sich in seiner Widerstandsfähigkeit bedeutend modificirt durch die erlittene Aenderung in seinem inneren Gefüge. Kommt Gusseisen beim Glühen mit einer Substanz in Berührung, die fähig ist Kohle zu verbrennen oder zu absorbiren, so erfolgt eine secundäre Einwirkung. Die Kohle der Oberfläche wird eliminirt, der Graphit tritt immer mehr von innen nach aussen und wird wiederum aus dem Inneren ersetzt. Dies wiederholt sich, bis ein Minimum von Kohlegehalt erreicht ist. Andererseits hat die relative Kohlenmenge, welche beim Glühen mit einem nicht einwirkenden Mittel gebunden bleibt, augenscheinlich als Grenze ein Maximum der Löslichkeit, verschieden je nach der beim Glühen angewandten Temperatur. Das Gusseisen verliert Silicium beim Glühen in alkalischen Cementirpulvern, in Eisenfeile, sowie in einem Gemenge von Meersalz mit Kolkothar. Es scheint nach den gemachten Proben, dass jeder Gusseisensorte ein besonderes Cementirpulver entspricht, welches damit bessere Erfolge bewirkt als mit allen anderen.

Hämmerbares Gusseisen kann beim Glühen Kohle verlieren und mittlerweile doch brüchig bleiben, wenn sich kein Graphit gebildet hat, oder wenn die vorherbestehende Menge Graphit nicht zunahm. Kieselerde vermag ein manganhaltiges Gusseisen beim Ausglühen zu bessern, indem das Silicium das Mangan bindet und so die bis dahin durch das Mangan verhinderte Ausscheidung von Graphit ermöglicht.

Forquignon bewies durch seine Versuche, bei welchen ihm auch die Hülfe von Berthelot zu Theil wurde, die seither bestrittene Thatsache, dass auch Wasserstoff und Stickstoff in lebhafter Rothglühhitze sich mit der Kohle des Gusseisens verbinden und dasselbe hämmerbar machen können. Es ist dieses der einzige bekannte Fall, in dem ohne Erzeugung von amorphem Graphit dieser Erfolg erreicht wird. Hierbei bleibt eine gewisse Menge Wasserstoff in dem Gusseisen an den von demselben zurückgehaltenen Kohlenstoff gebunden zurück.

Die Versuche zeigten ferner, dass das Gewicht, welches den Bruch der Gusseisenstäbe bewirkte, sich durch das Ausglühen meist verdoppelte und oft mehr als vervierfachte. Dieses Gewicht vermehrt sich mit der Dauer des Erhitzens sehr rasch und dann langsamer. Die Ausdehnung folgt demselben Gesetze, wie der Widerstand gegen den Bruch; sobald man aber eine Grenze, welche zwischen 72 und 144 Stunden erreicht ist, überschreitet, zeigt sie das Bestreben abzunehmen. In der Regel erniedrigt sich die Grenze der Elasticität nach jedem Glühen. Es konnte kein allgemeingültiges Verhältniss zwischen den Elasticitätsgraden und dem Gehalte an Kohlenstoff, Silicium oder Mangan aufgefunden werden.

Sowohl der Ursprung wie die Herstellungsweise scheinen mindestens eben so viel auf die Widerstandsfähigkeit einzuwirken, wie die chemische Zusammensetzung. Dem hämmerbaren Gusseisen gehört nach den Untersuchungen eine Stelle zwischen Stahl und gewöhnlichem Gusseisen. Von letzterem unterscheidet es sich durch die besondere Natur seines amorphen Graphites, sowie seine viel grössere Zähigkeit; von dem Stahle durch sein geringes Streckungsvermögen und seinen starken Graphitgehalt. Das Entkohlen selbst in einem oxydirenden Cementirpulver zeigte sich nicht bloß als Resultat einer nur von der Oberfläche her erfolgenden Einwirkung. Versuche mit Proben von Stahl bestätigten das Vorhandensein eines Minimums von Kohlenstoffgehalt und bewiesen, dass die Vertheilung des Kohlenstoffs und Siliciums zwischen den verschiedenen Zonen eines geglühten Stabes, sprungweise und so zu sagen in multiplen Proportionen sich verändert. (*Annales de Chimie et de Physique. S. 5. T. XXIII. pag. 433.*)  
C. Kr.

**Ueber eine Verfälschung von Natriumarseniat** berichtet De Letter. Zur Darstellung von Eisenarseniat hatte er sich aus dem Handel eine gewisse Menge dieses Salzes verschafft und ein weisses trocknes Pulver erhalten, welches ihn zu näherer Untersuchung veranlasste. In destillirtem Wasser löste es sich sehr unvollständig, indem hierbei ein weisser pulverförmiger Rückstand zurückblieb. Auf glühende Kohlen geworfen schmolz das Pulver mit Geprassel, indem es die Verbrennung belebte, weisse Dämpfe ausstieß und Knoblauchgeruch verbreitete. Mit Schwefelsäure und Kupfer erhitzt entwickelt sich Stickoxydgas, welches an der Luft die gelbröthlichen Dämpfe von Untersalpetersäure bildet.

In Berührung mit einer Silbernitratlösung bekommt es eine schmutzig ziegelrothe mit weiss untermischte Farbe, deren Nüance wesentlich von jener verschieden ist, welche das Natriumarseniat in diesem Falle anzunehmen pflegt. Der nach dem Behandeln mit Wasser von dem angeblichen Arsensalz zurückgebliebene Bodensatz betrug 20 % desselben. Wurde die filtrirte Flüssigkeit mit einer Lösung von Ferrosulfat gefällt, so erhielt man einen grünen kaum 2 % des in Arbeit genommenen Salzes entsprechenden Niederschlag. Ein Ueberschuss von Weinstein säure verursacht in der Flüssigkeit einen krystallinischen Niederschlag von Weinstein. Der zuerst beim Lösen des Salzes erhaltene Rückstand erwies sich als arsenige Säure durch ihre fast gänzliche Unlöslichkeit in Wasser, ihre vollständige Flüchtigkeit beim Erhitzen ohne den geringsten Rückstand zu hinterlassen. Auf Kohle geglüht erzeugen sich weisse Dämpfe und Knoblauchgeruch; mit Kohlepulver gemischt und an dem einen zugeschmolzenen Ende einer Glasröhre erhitzt, lässt es vor der erhitzten Stelle den bekannten ringförmigen Spie-

gel von metallischem Arsen entstehen. Das als Natriumarseniat gekaufte Salz enthielt also von demselben in Wirklichkeit nicht mehr als 2% seines Gewichtes, während das Uebrige aus 20% Arsenigersäure und Kaliumnitrat bestand. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Août 1881. pag. 273.*) C. Kr.

**Cannabis indica gegen Migraine.** — Was die Bromide und Belladonna für Epilepsie sind, ist Cannabis indica für Migraine. Das Princip der Behandlung ist: durch kleine Dosen des Mittels lange Zeit hindurch einen beständigen Einfluss auf das Nervensystem auszuüben, ebenso wie es bei den Bromiden gegen Epilepsie erforderlich ist. Anfangs ist natürlich keine merkliche Wirkung vorhanden, erst nachdem das Mittel mehrere Wochen gebraucht und das Nervensystem beträchtliche Zeit unter seinem Einflusse gestanden hat, wird der Patient eine deutliche Abnahme in Stärke und Häufigkeit der Fälle verspüren. Es ist rathsam, zuerst 14 Tage lang vor jeder Mahlzeit 1,5 Centig. Cannabis-Extract zu nehmen, die nächsten 14 Tage kann die Dosis auf 2 Centig. und dann am Ende der vierten Woche auf 3 Centig. erhöht werden. Diese Menge wird in den meisten Fällen genügen und muss nun gewissenhaft mehrere Monate fortgebraucht werden. Nur durch Ausdauer ist hierbei ein Erfolg zu erzielen. (*Ohio Medical Journal. American Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Serie. Vol. XI. pag. 579.*) R.

**Die desinfectirende Kraft der Carbolsäure.** — Im „National Health Bulletin“ theilt Sternberg seine in dieser Beziehung angestellten Versuche mit. Die Menge reiner Säure, die zum Zerstören der Lebensfähigkeit der Bakterien erforderlich ist, beträgt gegen 8½ Kilog. für einen Raum 12 Fuss im Geviert und 12 Fuss hoch (1728 Cubikfuss). Um Desinfection in grossem Maassstabe auszuführen, musste man diese Säuremenge am Boden des eben in seinen Dimensionen bezeichneten Raumes ausgiessen und die zu desinfectirenden Gegenstände nahe dem Boden mindestens 6 Stunden aufhängen, wobei alle Oeffnungen des Raumes geschlossen sein müssen, damit die Säuredämpfe nicht entweichen können. Die vierfache Menge roher Säure (34 Kilog.), auf den Fussboden eines eben so grossen Raumes gebracht, zerstört die Lebensfähigkeit vorhandener Bakterien in 6 Stunden noch nicht. In demselben Raum verflüchtigte 13,5 Hektog. unreiner Säure zerstören in 12 Stunden nicht die Kraft des Impfgiftes in feuchtem Zustande (mit Glycerin verrieben).

Diese Versuche zeigen, dass die populäre Ansicht, welche vielleicht auch von manchen Aerzten getheilt wird, völlig trügerisch ist: dass der Geruch nach Carbolsäure in einem Kranken- oder unsaubern Privatzimmer ein Beweis für die Desinfection desselben

sei; dass die Anwendung dieses Mittels als flüchtige, volatile Desinfection unpractisch ist wegen des hohen Preises der reinen Säure und wegen der enormen Menge, welche zu Erreichung des Zweckes erforderlich sein würde. (*Cincinnati Lancet and Clinic. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 579 seq.*)  
R.

**Oleate und Oleo-Palmitate** sind ohne Zweifel geeignet und berufen, in der Therapie der Hautkrankheiten eine grosse Rolle zu spielen statt der bisher angewandten unansehnlichen und oft wirkungslosen Salben. Es ist sicher, dass auf die Haut gebrachte, in ihrem Vehikel gelöste Substanzen wirksamer sein und tiefer in die Gewebe eindringen müssen, als ein nur oberflächlich vertheiltes Pulver. Gegen diese Präparate wurde hauptsächlich eingewendet, dass sie unbeständig, von unbestimmtem Charakter und zu theuer seien. Die ersten aus theoretischen Gründen in die Medicin eingeführten Oleate liessen, wie so manche a priori Schlüsse, in practischer Anwendung viel zu wünschen übrig. Allen diesen Einwänden begegnet Dr. med. Wolff in höchst exact ausgeführten Untersuchungen.

Wird reine Oelsäure mit Aetznatron vollständig verseift, das so erhaltene ölsäure Natron in Wasser gelöst und mit Metallsalzen gefällt, so entstehen echte und wahre Oleate, die eine stets gleichmässige, bestimmte Zusammensetzung haben und dabei wirksame therapeutische Eigenschaften besitzen. Da aber in dieser Weise dargestellte Oleate noch zu theuer sind, so benutzte Wolff Seife aus süssem Mandelöl, dann Castilische Seife mit ganz demselben Erfolge und stellte die Oleate dar, wie folgt:

1 Theil Castilische Seife (Natrium-Oleo-Palmitat) wird in 8 Theilen Wasser gelöst und die Lösung erkalten und 24 Stunden stehen gelassen. Es bildet sich ein beträchtlicher Bodensatz von palmitinsaurem Natron, die zumeist ölsäures Natron enthaltende darüber stehende Flüssigkeit wird abgehoben und mit einer concentrirten Lösung eines Metallsalzes zersetzt, das wenn möglich keine freie Säure enthalten sollte, um das Entstehen von freier Oleo-Palmitinsäure zu verhindern. Der schwere Niederschlag von entstandenem Oleo-Palmitat wird abgepresst und im Wasserbade von anhängendem Wasser befreit. Nun wird er in der 6 bis 8fachen Menge Petroleumbenzin gelöst, das unlösliche Palmitat absetzen gelassen, worauf die Oleatlösung abgenommen und filtrirt wird. Nach dem Verdampfen des Benzins bleibt ein echtes Oleat zurück, das eine beständige und wirksame chemische Verbindung bildet.

Die so dargestellten Oleate sind amorph, während die Palmitate krystallinisch erscheinen. Manche Metallsalze haben eine grosse Affinität zu Palmitinsäure, während diese bei andern in auffallender Weise fehlt. So verbinden sich Quecksilber, Zink, Bismuth und

Blei leicht mit Palmitinsäure, Eisen und Kupfer nicht, und während die Oleate von Quecksilber, Eisen und Kupfer als wünschenswerthe therapeutische Agentien erscheinen, sind die Oleo-Palmitate von Zink, Bismuth und Blei vorzüglich. Das Zink-Oleo-Palmitat ist eine pulverige Substanz, die sich fettig wie gepulverter Seifenstein anfühlt und sich leicht in warmen Oelen, Cosmolin u. s. w. löst und diesen beim Erkalten ein halb transparentes Aussehen giebt. 1 Theil in 5 Theilen Cosmolin gelöst bildet eine Zink-Oleatsalbe, die sich gegen Eczema und andere Hautkrankheiten sehr gut bewährt hat. Trocken auf excoriirte oder erythematöse Flächen gebracht, mildert es mechanisch die Friction und bewirkt durch seine adstringirenden Eigenschaften Heilung. Es wird bereitet durch Fällen der Seifenlösung mit Zinksulphat.

Das Bismuth-Oleo-Palmitat ist von salbenartiger Consistenz und wirkt gut gegen chronische Hautleiden, in welchen eine alterative Action wünschenswerth erscheint. Zu seiner Herstellung wurde die Seifenlösung mit einer Lösung von krystallisirtem Bismuthnitrat in Glycerin zersetzt.

Das Blei-Oleo-Palmitat ist nichts weiter als das alte, aber von Glycerin freie Bleipflaster, schön weiss und giebt in Olivenöl gelöst schneller und eleganter eine Lithargyumsalbe als nach der neuerdings vorgeschlagenen Methode, das Bleioxydhydrat aus einer Lösung von basischem Bleiacetat zu fällen und mit Olivenöl in Gegenwart von Wasser zu verseifen. Es bildet zugleich ein ganz vorzügliches Substitut für das alte Bleipflaster und kann in kurzer Zeit zu demselben Preise wie nach der alten Methode bereitet werden, indem man die Seifenlösung mit der officinellen Lösung von Bleisubacetat fällt.

Das Quecksilber-Oleat ist in seiner therapeutischen Anwendung bekannt und muss mit Cosmolin verdünnt werden, falls nicht eine ausgeprägte Quecksilberwirkung verlangt wird. Seine Darstellung geschieht durch Fällung der Seifenlösung mit einer concentrirten wässerigen Lösung von Quecksilberchlorid. Der entstehende Niederschlag muss zum Siedepunkte erhitzt werden, um sein vollständiges Absetzen zu sichern. Dann wird er im Wasserbade von seinem Wassergehalte befreit, in Benzin gelöst, filtrirt und das Filtrat verdunsten gelassen.

Das Kupfer-Oleat findet bis jetzt keine Anwendung, würde aber wohl, mit Oel oder Cosmolin verdünnt, ein ausgezeichnetes Stimulans bei indolenten Geschwüren, Lupus u. s. w. bilden. Die mit einer Lösung von Kupfervitriol gefällte Seifenlösung ergiebt das Oleat leicht.

Das Eisen-Oleat hat bis jetzt keine Anwendung gefunden, obgleich es in den Vorschriften für eisenhaltigen Leberthran entsteht. Eine bestimmte Menge davon in Leberthran gelöst würde dieselben Dienste thun, aber sein Geruch und Geschmack ist nicht

ansprechend. Wolff stellte es dar durch Fällen der Seifenlösung mit einer Lösung von Eisenvitriol, findet jedoch, dass das neu entstandene Salz leicht aus dem Oxydul- in den Oxydzustand übergeht.

Andere Metallsalze dieser Art hat Wolff noch in Untersuchung und wird später darüber berichten. Sayre stellte mit verschiedenen Substanzen Versuche an und fand, dass Stearinsäure eine sehr gute, aber etwas zu spröde Salbe gab. Wolff giebt an, dass mit salpetriger Säure behandelte Oelsäure nur dann zu Elaïdin erstarrt, wenn Palmitinsäure zugegen ist. Maisch ist der Ansicht, dass, wenn Oelsäure durch Einwirkung von salpetriger Säure nicht verändert wird, eine reinere Oelsäure erhalten werden könnte durch Auspressen der fest gewordenen Masse, und ein reineres Olein durch Auspressen von durch dasselbe Mittel fest gemachten Mandel- oder Olivenöl. Gottlieb, der nach Gmelin's Angabe der einzige Chemiker war, der mit wirklich reiner Oelsäure arbeitete, giebt an, dass Oelsäure mit untersalpetriger Säure behandelt zu Elaïdinsäure wird und dass kein anderes Product entsteht. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 545—548 und pag. 584.) R.

**Eine neue Bestimmungsmethode des Chlorates in den entfärbenden Chlorüren** empfiehlt E. Dreyfus als leicht und rasch ausführbar unbeschadet der Genauigkeit der erlangten Resultate. Sie beruht auf der Eigenschaft des Kupferoxydes in stark salzsaurer Lösung durch die Einwirkung von Zinnchlorür in der Siedhitze zu Oxydul reducirt zu werden. Das Ende der Wirkung zeigt sich durch die vollständige Entfärbung der vorher gelben Flüssigkeit. —

Zur Ausführung bedarf man:

1) Einer Kupferlösung. Hierzu löst man 39—40 g. Kupfersulfat in so viel destillirtem Wasser, dass man 1 Liter Lösung erhält, so dass 10 C.C. davon etwa 0,1 g. metallisches Kupfer enthalten.

2) Eine saure Lösung von Zinnchlorür. 15 g. dieses Chlorüres werden in 200 C.C. Salzsäure gelöst und das Volum der Lösung mit destillirtem Wasser zu 1 Liter ergänzt.

3) Eine Lösung von Kaliumchlorat. Man löst 5,917 Kaliumchlorat in einem Liter destillirtem Wasser. 10 C.C. dieser Lösung entsprechen genau 0,05 g. Calciumchlorat. Um den Werth der Kupferlösung im Vergleich zu der des Kaliumchlorates festzustellen, giesst man 10 C.C. Kupferlösung (0,1 g. Cu) in einen etwa 150 C.C. fassenden Kolben von weissem Glase, fügt sodann 50 C.C. reine Salzsäure zu, erhitzt bis zum beginnenden Sieden und titrirt mit der Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung. Zu der entfärbten Lösung fügt man 5 C.C. Kaliumchloratlösung, welche eine entsprechende Menge des Kupferchlorüres oxydiren; man bestimmt diese Menge

indem man aufs Neue mit Zinnchlorür titrirt. Man lernt so durch dieses Titriren die Wechselbeziehung zwischen der Kupfer- und der Kaliumchloratlösung kennen, welche einmal festgestellt nicht mehr variirt, solange noch von der Kupferlösung vorhanden ist. — Hierauf werden 10 g. Chlorkalk mit etwa 100 C.C. Wasser verrührt und mit Ammoniak gesättigt, welches man in kleinen Mengen bis zu schwachem Ueberschusse zusetzt; man bringt zum Sieden, bis der Ammoniakgeruch verschwunden ist und giesst die Flüssigkeit mit dem Niederschlage in einen 250 C.C. fassenden Kolben. Man lässt die Flüssigkeit sich klären und den Niederschlag sich absetzen, welcher fast immer eine Spur Eisenoxyd enthält und hierdurch die Resultate beeinflussen könnte.

Verfasser fand, dass der Zusatz von ein wenig Kali zu dem bereits mit Ammoniak gesättigten Chlorür das Absetzen des Niederschlages sehr fördert. Die Gegenwart dieses Bodensatzes in der Flüssigkeit hat keinen merklichen Einfluss auf die Resultate; vergleichende Versuche mit filtrirten oder durch Absetzenlassen geklärten Lösungen gaben so wenig verschiedene Resultate, dass Letzteres als das rascheste vorgezogen wurde. Ist die Chlorkalklösung so vorbereitet, so schreitet man zum Titriren des Chlorates. 10 C.C. Kupferlösung werden mit 50 C.C. Salzsäure zum Sieden erhitzt, mit dem Zinnchlorür bis zur Entfärbung titrirt und dann 50 C.C. der klaren Chlorkalklösung zugefügt, man lässt sieden und titrirt neuerdings das eben oxydirte Kupfer. Man erhält so alles Nöthige, um durch eine einfache Rechnung das im Chlorkalk enthaltene Chlorat feststellen zu können.

Diese Bestimmungsweise kann eben so gut bei Chlorürlösungen angewendet werden. Verf. zieht diese Methode, besonders für die Industrie, der von Bunsen vorgeschlagenen vor, da letztere zu lange dauert und ausser einer zeitraubenden Destillation die Verwendung einer Jodlösung erfordert, welche durch ihren sich leicht ändernden Jodgehalt oft zu wiederholende Controllversuche nöthig macht und deshalb weniger praktisch erscheint. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVI. p. 202.*) C. Kr.

**Actinium** nennt Phipson ein von ihm in dem Zink des Handels aufgefundenes neues Metall, über welches er bereits in den Chemical News berichtete. — Das weisse Zinksulfid, welches man durch Fällen der Lösung von gewöhnlichem Zink mit Schwefelbaryum, Waschen, Trocknen und Glühen des Niederschlages erhält, zeigt bisweilen die merkwürdige Eigenthümlichkeit unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen nach Verlauf von 30 Minuten seine Farbe in schwarz zu verändern, um in die Dunkelheit gebracht wieder weiss zu werden, vorausgesetzt dass hierbei Luft Zutritt hatte. Diese Erscheinung zeigt sich nicht an Stellen, wo die weisse Farbe durch eine Glasscheibe bedeckt ist; ebenso schwärzte sich dasselbe

nicht durch die Lichtstrahlen, welche durch die Fenster von Phipsons Laboratorium eintraten. Diese Erscheinung wird durch die Gegenwart von Actinium hervorgerufen. Das Sulfid dieses neuen Metalles ist weiss, bräunt sich jedoch und wird schliesslich ganz schwarz unter dem reducirenden Einflusse der Sonnenstrahlen; eine einfache Glasscheibe verhindert dieses Schwarzwerden; in der Dunkelheit kehrt die weisse Farbe durch Oxydation wieder zurück. Das neu entdeckte Metall unterscheidet sich dadurch von Indium und Gallium, dass es von metallischem Zink nicht gefällt wird. (*L'Union pharmaceutique. Vol. 22. pag. 415. Comptes rendus.*) C. Kr.

**Ein neues Verfahren zur schnellen Opiumbestimmung**  
veröffentlichen Portes und Langlois. Von dem zu untersuchenden Opium werden 7 g. sehr sorgfältig mit 3 g. gelöschten Kalkes zusammengestossen und nach und nach in kleinen Portionen 70 C.C. kaltes destillirtes Wasser zugesetzt. Hierauf lässt man eine halbe Stunde lang stehen, rührt von Zeit zu Zeit um und giesst dann das Ganze auf ein Filter, sammelt 53 C.C. der Flüssigkeit in einem verschliessbaren kleinen Glase fügt 10 C.C. Aether zu und schüttelt um. In dieser Flüssigkeit werden 3 g. Salmiakpulver gelöst, geschüttelt um die Auflösung zu fördern und zwei Stunden lang stehen gelassen. Der Aether wird abgessogen, durch eine neue Menge ersetzt, umgeschüttelt und wieder abgessogen. Das präcipitirte Morphinum wird auf einem glatten Filter von 10 Cm. Durchmesser gesammelt und Niederschlag wie Gefäss mit einigen C.C. kalten destillirten Wassers nachgewaschen. Man befördert den Niederschlag mit Hülfe eines kleinen Gusses destillirten Wassers (etwa 50 C.C.) in das Gefäss, welches zur Fällung gedient hatte, fügt 5 C.C. einer Flüssigkeit zu, welche 16,17 g. Schwefelsäure ( $H^2SO^4$ ) auf 1000 C.C. (jeder C.C. derselben entspricht 1 Deg. Morphinum) und 4 Tropfen einer genau neutralen Lackmustinktur enthält. Wird die Flüssigkeit roth, so enthält das Opium keine 10 % Morphinum, ist sie blau, so kann es mehr als die normale Menge enthalten. Zeigt sich das Opium als zu gering, so fügt man tropfenweise eine titrirte alkalische Lösung zu (am besten dürfte Barytwasser sein), bis zur genauen Sättigung der Säure. Enthält das Opium einen Ueberschuss von Morphinum, so wird mit der Säure titirt. In beiden Fällen zeigt die Zahl der Theilstriche mit 20 multiplicirt das fehlende oder überschüssige Alkaloid in Procenten an. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXII. pag. 399.*) C. Kr.

**Zum Bestimmen von Phosphorsäure durch titrirte Lösungen** theilte E. Perrot der Academie seine Methode mit, welche er als sehr klar und rascher ausführbar, wie die bis jetzt vorgeschlagenen Verfahren bezeichnet. Er stützt dieselbe auf folgende



Thatsachen: Die Calciumphosphate werden von Ammoniak gefällt. Calciumphosphat und Magnesiumphosphat sind in Essigsäure löslich, während Eisenphosphat und Aluminiumphosphat sich darin nicht auflösen. Die löslichen basischen oder sauren Phosphate fällen die Silbersalze als gelben Niederschlag von dreibasischem Silberphosphat  $\text{Ag}_3\text{PO}_4$ . Dieser citronengelbe Niederschlag ist unlöslich, ausgenommen in Ammoniak.

Man löst zunächst 6,895 g. Silbernitrat in destillirtem Wasser, ergänzt das Volum auf 1000 C. C., welches 4,565 g. Silber im Liter entspricht; 100 C. C. dieser Lösung fällen 0,710 g. Phosphorsäure. Andererseits löst man 5,414 g. Chlornatrium in destillirtem Wasser und ergänzt das Volum auf 2000 C. C.; 100 C. C. dieser Lösung fällen 0,500 g. Silber.

Zur Ausführung der eigentlichen Bestimmung behandelt man die Phosphorsäure enthaltende Verbindung mit Salpetersäure von 1,030 spec. Gew. Man filtrirt die Lösung, wäscht das Unlösliche mit heissem destillirtem Wasser nach, vereinigt die filtrirten Waschwasser mit der sauren Lösung und übersättigt mit Ammoniak. Der gebildete Niederschlag, welcher sämtliche Phosphate enthält, wird auf einem kleinen Filter mit ammoniakhaltigem Wasser gewaschen, der Niederschlag auf dem Filter selbst (nachdem man den Recipienten gewechselt hat) durch Uebergiessen mit Essigsäure gelöst und mit verdünnter Essigsäure das Unlösliche nachgewaschen. Nur Calcium- und Magnesium-Phosphat lösen sich hierbei. Der filtrirten Lösung wird sodann wieder Ammoniak zugesetzt, bis ein Niederschlag sich bildet, der sich nicht mehr durch Umschütteln wieder löst; man lässt diesen Niederschlag durch einen Tropfen Essigsäure verschwinden. Diese Flüssigkeit wird nun in ein 250 C. C. fassendes, mit Glasstoffen verschliessbares Glas gebracht und derselben mit Hilfe einer graduirten Pipette 100 C. C. der oben beschriebenen Silberlösung zugesetzt und umgeschüttelt, wobei sich sogleich der charakteristische gelbe Niederschlag von Silberphosphat bildet; hat sich dieser Niederschlag abgesetzt, so giesst man von der Salzlösung aus einer in  $\frac{1}{10}$  C. C. eingetheilten Bürette so lange zu, bis der käsige Niederschlag oder die Trübung durch Chlorsilber vollständig sich zu bilden aufhörte; im Weiteren arbeitet man wie bei Untersuchung einer Münze: man liest auf der Bürette das Volum der verwandten Chlornatriumlösung ab. Perrot empfiehlt diese Methode als klar und genau, sowie trotz der vielen zu beobachtenden Einzelheiten als vergleichsweise schnell ausführbar, weil man nicht auf das immer lang dauernde Absetzen des Ammonium-Magnesiumphosphates zu warten braucht. (*Répertoire de Pharmacie. Tome 9. pag. 458.*)

C. Kr.

**Das Bestimmen von Salicylsäure in Nahrungsmitteln mit Hilfe der Colorimetrie** wird von Pellet und de Grobert

als genaue Resultate gebend empfohlen und in folgender Weise von ihnen ausgeführt. In 8 Probircylinder, die 0,20 bis 0,22 m. hoch und 0,015 bis 0,018 m. weit sind, werden der Reihe nach je 1 C.C.; 0,75 C.C.; 0,5 C.C.; 0,4 C.C.; 0,3 C.C.; 0,2 C.C.; 0,1 C.C. und 0,05 C.C. einer Lösung von 1 g. Salicylsäure im Liter gefüllt.

Man ergänzt den Inhalt jedes Cylinders mit destillirtem Wasser auf 10 C.C. Dann bringt man 3 Tropfen einer sehr verdünnten Eisenchloridlösung von 1,005—1,010 spec. Gew. in das erste Probirglas, 2 Tropfen in das zweite und dritte, für die übrigen genügt 1 Tropfen bis auf das letzte, bei welchem man die innere Wand des Glases nur leicht mit der Spitze der Pipette berührt, welche die Eisenchloridlösung enthält. Ein Ueberschuss des Eisensalzes modificirt die hervorgebrachte Farbe beträchtlich.

Man nimmt nun zum Untersuchen z. B. 100 C.C. Wein, fügt 100 C.C. Aether und 5 Tropfen Schwefelsäure von 30° B. zu, um die Salicylsäure aus ihren Verbindungen abzuscheiden. Man schüttelt um, lässt absitzen, entfernt den obenaufschwimmenden Aether und wiederholt dies Verfahren noch zweimal. Der abgegossene Aether wird rasch destillirt und der bleibende Rückstand in eine Porzellanschale von 0,06 bis 0,08 m. Durchmesser gebracht. Man fügt im Maximum 1,5 C.C. einer Aetznatronlösung zu, wovon 10 C.C. = 0,4 g.  $\text{Na}^2\text{O}$ .

Diese Menge ist fähig, etwa 0,2 g. Salicylsäure zu sättigen; es wären dies 2 g. im Liter der zu untersuchenden Flüssigkeit, eine Menge, die für gewöhnlich nicht verwandt wird. Ist der Rückstand trotz dieses Natronzusatzes noch sauer, so rührt dies immer von Essigsäure her. Durch Abdampfen zur Trockne wird dieser Säureüberschuss eliminirt und die Salicylsäure als Salicylat zurückgehalten, weil die Salicylsäure die Essigsäure aus ihren Verbindungen vertreibt. Dem trocknen Rückstand von diesem zweiten Verdampfen werden 5 Tropfen Schwefelsäure von 30° B. zugefügt und mit 20 C.C. Benzin übergossen. Man bringt das Ganze in einen Probircylinder, schüttelt um und filtrirt ab. 10 C.C. dieser Benzinlösung werden in einen Probircylinder gebracht, welcher genau dieselben Dimensionen besitzt, wie die 8 anfangs beschriebenen Cylinder, welche die Normalfarbenlösungen enthalten. Man fügt nun 10 C.C. destillirtes Wasser zu und einen oder 2 Tropfen der verdünnten Eisenchloridlösung und schüttelt wiederholt tüchtig um. Alle vorhandene Salicylsäure gelangt in den unteren Theil der Flüssigkeit und zeigt hier die bekannte violette Färbung. Man vergleicht die so erhaltene Farbenschattirung mit den 8 Normallösungen; stimmt dieselbe mit einer der Lösungen z. B. No. 4 genau überein, so ist die Berechnung einfach. No. 4 enthält in 10 C.C. = 0,0004 g. Salicylsäure; in den 10 C.C. Flüssigkeit, welche von 10 C.C. Benzin herrührt, ist also ebensoviel Salicyl-

säure enthalten, es entspricht also 0,0008 g. den 20 C.C. Benzin oder 100 C.C. Wein. Im Liter enthielt derselbe hiernach 0,008 g. Salicylsäure.

Liegt die Färbung zwischen zwei Lösungen z. B. No. 1 und 2, so verdünnt man mit destillirtem Wasser, bis man genau die Färbung von No. 2 erlangte und berücksichtigt das hinzugefügte Volum bei der Berechnung. Die Verf. untersuchten nach dieser Methode Weinproben, denen man bestimmte Mengen Salicylsäure zugesetzt hatte, und fanden die für sie unbekannte Menge zugesetzter Säure so genau, dass ihr Resultat mit dem Gewichte des Salicylsäurezusatzen bis zur zweiten Decimalstelle genau übereinstimmte. No. 8 die letzte der Lösungen in der Reihe der Normalflüssigkeiten ermöglicht noch 0,905 g. Salicylsäure im Kilogramm des Nahrungsmittels oder  $\frac{5}{1000000}$  mit ausreichender Genauigkeit zu erkennen und zu bestimmen. (*Répertoire de Pharmacie. Tome 9. pag. 456.*) C. Kr.

**Die Heizung von Waggonn, Kutschen etc., mit Hilfe von krystallisirtem Natriumacetat** bespricht Ancelin in folgender Weise: Bis jetzt war Wasser vermöge seiner grossen Wärmecapacität das grösste Reservoir von nutzbar gemachter Wärme; nimmt man jedoch gewisse schmelzbare Körper, wie besonders das Natriumacetat  $C^2H^3NaO^2 + 3H^2O$ , so kann man darin vermöge seiner latenten Schmelzhitze eine viel beträchtlichere Wärmemenge aufspeichern, als im gleichen Volum Wasser, ohne die Temperatur des verwandten Körpers zu vermehren. Das Natriumacetat enthält ungefähr viermal mehr nutzbare Wärme als ein gleiches Volum Wasser. Sein Schmelzen in Wasser erfolgt bei 59°; die zu diesem Schmelzen nöthige Wärme beträgt etwa 94 Calorien, nach der Formel von Person:

$$l = (160 + t) (C - c). t = 59;$$

C die specifische Wärme im flüssigen Zustande = 0,75

und C - - - - - festen - - - = 0,32.

Ein Fusswärmer von 11 Liter fast etwa 15 Kg. Natriumacetat; nimmt man seine Temperatur zu 80° als die Maximaltemperatur der mit Wasser gefüllten Fusswärmer von dem Momente ihres Einlegens in die Wagen an, so wird derselbe abgeben:

Wärme bemerkbar von 80—60° 225 Kalorien

Latente Wärme . . . . . 1410 -

Wärme bemerkbar von 60—40° 96 -

im Ganzen 1731 Kalorien.

Derselbe Fusswärmer würde mit Wasser gefüllt von 80—40° = 440 Kalorien abgeben. Natriumacetat wird also etwa viermal mehr Wärme abgeben als Wasser. Die Praxis bestätigt vollständig

diese von der Theorie gemachten Angaben. Die äussere Temperatur der Wärmflaschen sinkt gleichlaufend mit jenen, die mit Wasser gefüllt sind, etwa bis zu  $54^{\circ}$ , welches ungefähr  $59^{\circ}$  im Inneren, dem Erstarrungspunkte, entspricht; nun bleibt sie mehrere Stunden hindurch annähernd stationär, dann fällt sie 2 oder  $3^{\circ}$  in der Stunde bis zu  $40^{\circ}$  in der Weise, dass die Dauer der Erhitzung mindestens das Vierfache jener des Erwärmens mit Wasser beträgt. Das Wechseln der Fusswärmer auf den Eisenbahnen, das bisher etwa alle  $2\frac{1}{2}$  Stunden stattfand, ist nun nur noch alle 10 Stunden nöthig; also eine Ersparniss von  $\frac{3}{4}$  Handarbeit und verminderte Störung der Reisenden. Mit dieser Heizmethode ist eine bedeutende Ersparung von Brennmaterial verbunden, weil zu ihrer Indienststellung für jede Wasserwärmflasche von 11 Liter 3,250 Calorien nöthig sind, dagegen für eine Wärmflasche, welche 15 Kilog. Natriumacetat enthält, genügt es, wenn 1,987 Kalorien gebunden werden. Diese 1,987 Calorien werden überdies auf einmal in dem Natriumacetat aufgespeichert, während die Anhäufung von 3,520 Calorien im Wasser in 4 Arbeiten geschieht. Das Füllen der Wärmgefässe erfolgt ein für allemal, indem man gewisse einfache, aber nöthige Vorsichtsmaassregeln anwendet, welche zum Zweck haben, ein übermässiges Schmelzen zu vermeiden: die Stopfen sind zuzulöthen und die Fusswärmer dauerhaft und wasserdicht herzustellen, damit jeder Verlust von Natriumacetat und alles Eindringen von Wasser beim Anwärmen, das in siedendem Wasser geschieht, vermieden wird. Natriumacetat besitzt eine fast unbegrenzte Dauer. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 4. pag. 487. Ac. d. Sc. 93, 309.*) C. Kr.

**Ueber Harzöl** berichtet A. Renard, welcher mit den von Kelbe, Armstrong und Tilden veröffentlichten Resultaten nicht in allen Punkten übereinstimmt, das Ergebniss seiner Untersuchungen. Er unterwarf das durch Destillation von Colophonium erhaltene Harzöl zahlreichen fractionirten Destillationen, nachdem er es mit Soda behandelt hatte, um es von verschiedenen Säuren (worunter besonders Butter- und Baldriansäure) zu befreien. Hierdurch gelang es ihm folgende Kohlenwasserstoffe zu isoliren:

1) Bei  $103$  bis  $106^{\circ}$  erhielt er einen Kohlenwasserstoff von der Formel  $C^7H^{12}$ , welchen er Hepten nannte und dessen Eigenschaften er bereits früher beschrieb (*Comptes rendus t. 91. p. 419.*)

2) In den bei  $150^{\circ}$  übergehenden Producten wurden 3 Kohlenwasserstoffe constatirt: ein Terebenthen  $C^{10}H^{16}$ , welches eine grosse Analogie mit dem gewöhnlichen Terebenthen zeigt und 2 Kohlenwasserstoffe:  $C^{10}H^{18}$ , von denen der eine geeignet ist, sich durch Einwirkung von Schwefelsäure zu polymerisiren, aber viel schwieriger als jener, mit dem er gemischt ist, und der andere, welcher von gewöhnlicher Schwefelsäure nicht angegriffen wird.

3) In den Producten zwischen 169 und 173° wurden 2 Terebthen-Kohlenwasserstoffe isolirt:  $C^{10}H^{16}$ , von denen der eine mit Schwefelsäure polymerisirbar ist, während der andere von dieser Säure nicht angegriffen wurde. Beide sind ebenfalls bereits früher näher beschrieben worden. (Comptes rendus t. 92. p. 887.)

4) Was die zwischen 106 und 150° übergehenden Producte betrifft, so sind dieselben relativ wenig reichlich; Verf. konnte jedoch, indem er mit einer grösseren Menge Oel operirte, durch zahlreiche fractionirte Destillationen zwei weitere Kohlenwasserstoffe erhalten, von denen der eine bei 130° und der andere bei 140° siedet, den Formeln  $C^8H^{14}$  und  $C^9H^{16}$  entsprechend und von denen 2 Isomere zu bestehen scheinen, die eine geeignet, durch die Einwirkung von Schwefelsäure sich zu polymerisiren und die andere, unangreifbar durch diese Säure. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVI. pag. 215.*) C. Kr.

**Von Goldschwefel** untersuchte kürzlich Masset eine Probe und fand dieselbe wie folgt zusammengesetzt:

Antimonpentasulfid . . . . .	18,30
Antimontrisulfid . . . . .	7,40
Schwefel . . . . .	17,10
Calciumsulfat . . . . .	55,00
Arsensulfid . . . . .	Spuren
Wasser und Verunreinigungen . .	2,20.

Die schwach feuerrothe Farbe dieses Goldschwefels war dem Verf. sofort aufgefallen und veranlasste ihn zu obiger Analyse. Er untersuchte hierauf noch 6 weitere Proben und erhielt folgende Resultate:

	A	B	C	D	E	F
Antimonpentasulfid .	48,60	18,30	37,23	25,20	63,10	37,23.
Antimontrisulfid . .	19,50	7,40	13,87	10,10	28,50	34,29.
Schwefel . . . . .	25,50	17,10	33,60	63,00	4,30	21,30.
Calciumsulfat . . .	—	55,00	8,60	—	—	—
Wasser und Verunreinigungen . .	6,40	2,20	6,70	1,70	4,10	7,18.

A, B. und C sind aus dem Handel bezogene Proben; D ist nach Vorschrift der belgischen Pharmacopöe aus einem sehr unreinen Antimonsulfid bereitet; E ist ein Goldschwefel, welcher durch Zersetzen von Natriumsulfantimoniat mit verdünnter Salzsäure erhalten wurde; F war mit einem Ueberschusse von Antimontrisulfid bereitet worden.

Diese grossen Verschiedenheiten sind durch die Bereitungsweisen und besonders auch den verschiedenen Grad der Reinheit des hierbei verwandten Antimonsulfides bedingt. Verf. hält daher für das beste Verfahren: Schlippe'sches Salz zu bereiten und dasselbe

mit Säure zu zersetzen. Man erlangt so ein constantes und arsen-freies Präparat. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. 1881. p. 321.*)  
C. Kr.

**Levulose**, der linksdrehende Fruchtzucker, welcher bis jetzt nur als ein farbloser Syrup bekannt war, ist von Jungfleisch und Lefranc krystallisirt dargestellt worden. Sie benutzten hierbei die bereits von Bouchardat nachgewiesene Eigenschaft des Inulins, sich vollständig in einen einzigen Zucker: die Levulose umwandeln zu lassen. Eine Lösung von Inulin im zehnfachen Gewichte Wasser wird während 100 bis 120 Stunden auf 100° erhitzt, hierauf rasch zu einem dicken Syrupe eingedampft, mit Alkohol von 90—92° behandelt, welcher unverändert gebliebenes Inulin und seine durch unvollständige Umbildung entstandenen Derivate zurücklässt; die filtrirte Lösung wird mit Thierkohle entfärbt, abdestillirt und Levulose als syrupförmiger Rückstand erhalten. Dieser Syrup wird sodann kalt mit absolutem Alkohol behandelt, wobei dieser wenig von dem Zucker löst, sich jedoch mit dem Wasser und den noch vorhandenen fremden Substanzen verbindet. Nach mehreren solcher Waschungen mit absolutem Alkohol, wird der unlösliche Rückstand abgesondert und in ein gut verschlossenes Gefäss gebracht.

Hierin scheiden sich allmählich, beim Stehen an einem kühlen Orte, nadelförmige Krystalle ab, von dem Ansehen jener des Mannites; schliesslich krystallisirt dann die ganze Masse. Um Inulin schneller in Zucker umzuwandeln, wurde eine Stunde lang eine Lösung von Inulin auf 100° erhitzt, welche mit Wasser bereitet worden, welches man mit Schwefelsäure von genau bekannter Stärke versetzt hatte. Nach vollendeter Einwirkung wird eine entsprechende Menge titrirten Barytwassers zugesetzt, filtrirt, abgedampft, mit Thierkohle entfärbt und wie oben beschrieben der erhaltene Syrup mit absolutem Alkohol behandelt. Die Schwefelsäure greift jedoch die Levulose immer etwas an und bewirkt eine reichlichere Bildung unkrystallisirbarer Substanzen, als dies der Fall bei der erstbeschriebenen Umwandlung in Zucker ohne Säure.

Um die so aus Inulin gewonnene Levulose mit der in dem Invertzucker enthaltenen zu vergleichen, bereiteten die Verf. zunächst eine Lösung von Rohrzucker in siedendem Wasser, fügten hierzu ein Tausendstel vorher verdünnter Schwefelsäure, unterhielten fünf Minuten lang das Kochen und liessen dann erkalten. Eine Invertzuckerlösung vom spec. Gew. 1,040 bei gewöhnlicher Temperatur ist die passendste Concentration und wird durch Verwenden von 100 g. Zucker zu 1260 C. C. Lösung erhalten. Man erhitzt 1 Liter dieser Lösung auf 32—35°, setzt einen Ueberschuss von Kalkhydrat (etwa 45 g.) zu, rührt tüchtig um und giesst die heisse Mischung, welche nicht gelöstes Kalkhydrat suspendirt ent-

hält, auf ein genügend grosses Filter, das die ganze Menge auf einmal fasst. Diese bei 30° filtrirte Lösung giebt in einigen Stunden auf 0° abgekühlt eine reichliche Krystallisation von nadelförmigem Kalklevulosat. Mit Eiswasser gewaschen wird alsdann in reinem Wasser gelöst, mit Oxalsäure bis zur sauren Reaction versetzt und mit etwas Calciumcarbonat jede Spur von Säure entfernt. Die hierauf filtrirte Lösung erscheint farblos und giebt durch Abdampfen in luftleerem Raume ebenfalls farblose syrupförmige Levulose. Dieselbe giebt dann mit absolutem Alkohol in derselben Weise, wie oben bei der Levulose aus Inulin beschrieben, behandelt nach und nach Krystalle.

In heissem absolutem Alkohol gelöst, krystallisirt dieselbe aus der erkalteten Lösung. Angestellte Versuche zeigten nicht den geringsten Unterschied zwischen der so aus dem invertirten Rohrzucker gewonnenen krystallisirten Levulose und jener, welche aus dem in Zucker umgewandelten Inulin erhalten worden war. Es giebt also nur eine Levulose, für welche die früher gebräuchliche Bezeichnung als unkrystallisirbarer Zucker nun nicht mehr passt. Die krystallisirte Levulose gleicht dem Mannit. Aus ihrer weingeistigen Lösung krystallisirt sie in farblosen, dünnen, seidenartig glänzenden Nadeln, welche bis zu einem Centimeter lang werden können und sich für gewöhnlich sphärisch um einen Punkt herum ordnen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel  $C^6H^{12}O^6$ . Ist die krystallisirte Levulose noch feucht von anhängendem Alkohol, so zerfliesst sie, sobald man sie der Luft aussetzt; ist sie jedoch von Alkohol ganz befreit, so ist sie wenig hygroskopisch, so dass sich ihr Gewicht nicht mehr als um 1 bis 2 % vermehrt, wenn man sie während mehrerer Tage der feuchten Luft eines Laboratoriums aussetzt. Sie schmilzt bei 95°; wird sie bis auf 100° erhitzt, so verliert sie nach und nach in wachsender Menge Wasser. Auch aus wässriger Lösung gelang es den Verf. unter Anwendung besonderer Vorsichtsmaassregeln die Levulose in Krystallen zu erhalten. Fördernd zeigte sich hierbei immer das Einlegen eines von einer früheren Arbeit herrührenden Levulosekrystalles in die genügend concentrirte syrupdicke Lösung, die sich oft als übersättigt erweist und erst nach dem Hineinbringen des Krystalles mit ihrer Krystallbildung beginnt.

Das Drehungsvermögen der Levulose verdient eine besondere Aufmerksamkeit und zeigt interessante Eigenthümlichkeiten. Es wechselt sehr rasch mit der Temperatur, wie dies nach den optischen Eigenschaften des Invertzuckers zu vermuthen war. Auch mit den Verdünnungen der Lösungen, in welchen man die Levulose beobachtet, variirt das Drehungsvermögen auf merkwürdige Weise. Die Verf. gedenken hierauf, sowie auf noch einige andere Eigenthümlichkeiten der Levulose später zurückzukommen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome IV. p. 437.*) C. Kr.

**Ueber Selbstentzündung der Gemenge für bengalische Feuer** berichtet Professor Cloüet, welcher neuerdings als Sachverständiger zu beurtheilen hatte, ob bei der Bereitung einer solchen Mischung ein Verschulden oder eine Selbstentzündung als Ursache der in Folge dessen entstandenen Feuersbrunst anzunehmen sei. Er fand, dass die Explosion höchstwahrscheinlich chemischen Einwirkungen zuzuschreiben war, welche sich in der Mischung selbst vollzogen hatten. Alle Gemenge mit Kaliumchlorat sind bekanntlich besonders gefährlich, da es hierbei meist mit Schwefel oder Antimonsulfid zusammengebracht wird. Die Zahl der durch Selbstentzündung dieser Pulver verursachten Unglücksfälle ist eine überaus grosse. Bekannt ist, dass oft beim leisesten Reiben schon Explosion erfolgt oder durch die Zersetzung der Chlorsäure mit Schwefelsäure, welche der Schwefel häufig enthält, die erstere sehr unbeständige Säure zerlegt wird, deren Sauerstoff alsdann zum Schwefel gelangt, welcher Feuer fängt und das Gemenge entzündet. Beide Veranlassungen konnten im vorliegenden Falle angenommen werden, da eine Reibung stattgefunden, indem man die vorher gemischten Stoffe mit einer 2 Kilog. schweren Rolle bearbeitete; ausserdem enthielt der Schwefel allem Vermuthen nach sehr viel Schwefelsäure, da die Analyse von zu dieser Zeit aus verschiedenen Drogengeschäften entnommenen Proben im Kilogramm ungewaschenen Schwefels bis zu 2,187 g. Schwefelsäure und im gewaschenen 0,210—0,546 g. dieser Säure im Kilogramm nachwies. Es war also Unvorsichtigkeit anzunehmen, da bei Bereitung solcher Gemenge die Stoffe vorher erst einzeln zu pulverisiren und dann das Mischen vorsichtig durch ein Sieb vorzunehmen und dabei alles Reiben und jeder heftige Druck zu vermeiden ist. Verf. führt noch eine Reihe von Beispielen an, in denen sämmtlich Kaliumchlorat die Selbstentzündung verursachte, so im Laboratorium von Professor Liebig in München und in jenem des Polytechnicums in Zürich bei Professor Kopp. Beide Chemiker schreiben die durch Selbstentzündung entstandenen Explosionen der Zersetzung des Kaliumchlorates zu, welches die betreffenden, für bengalisches Feuer bestimmten Gemenge enthalten hatten. (*Journ. de Pharmacie et de Chimie. Série. 5. Tome 4. pag. 458.*) C. Kr.

**Ueber das Gift in der Haut des Frosches** berichtet P. Bert, der bereits das Vorhandensein specieller Gifte von verschiedener Wirksamkeit, je nach den Arten der Batrachier bei der Kröte, dem Salamander, dem Wassermolch etc. nachgewiesen hatte. Er theilt mit, dass die Haut des Frosches ein Gift derselben Art absondert. Indem Verf. die besonders an Drüsen reiche Haut am Halse des Frosches kratzte, gelang es ihm eine Flüssigkeit zu sammeln, von welcher einige Tropfen einem Sperlinge eingespritzt rasch dessen Tod unter Krämpfen und Stillstand des Herzens in



der Systole bewirkten. Derselbe Versuch mit einem Frosch wiederholt, gab dasselbe Resultat, nur liess in diesem Fall der Tod etwas länger auf sich warten. Die Gegenwart eines Giftes in der Froschhaut erklärt den Ursprung jener heftigen Augenleiden, welche immer vorkommen, wenn die Conjunctiva mit der klebrigen Flüssigkeit in Berührung kommt, welche aus der Haut des Frosches sickert. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 4. pag. 477. Journ. de therap.*) C. Kr.

**Ustilago Maidis** erregt grosse Aufmerksamkeit als Substitut des Mutterkornes, dem es an Wirkung nicht nur gleich sein, sondern das es in manchen Fällen sogar übertreffen soll, indem es statt der tonischen Uterus-Contractionen clonische erregt und so fast natürliche Wehen bewirkt. Ausserdem ist Ustilago etwa 50 % billiger als Mutterkorn. Vor etwa zwölf Jahren diente es in Deutschland kurze Zeit als ein Geburt beschleunigendes Mittel (Oxytocicum), gerieth dann aber in unverdiente Vergessenheit. Die Homöopathen haben Ustilago seit 1866 angewandt, wo es Professor Hale zuerst in Aufnahme brachte.

Unter dem Mikroskope gewährt es einen ganz seltsamen Anblick. Die ganze Masse besteht aus Sporen, die feucht äusserst winzige Knötchen bilden, die durch wenige Fäden von Mycelium oder Bindefibern zusammengehalten sind.

John H. Hahn fand in Ustilago Maidis: Durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° C. 10 % Feuchtigkeit. Aether nahm daraus 2,5 % eines dunkelbraunen fetten Oels auf, das sauer reagirt, einen der Stammsubstanz ähnlichen Geruch hat, sich leicht in Petroleumbenzin, Schwefelkohlenstoff und Chloroform löst, aber in Alkohol und Aceton unlöslich ist.

Durch Percoliren des durch Aether erschöpften Pulvers mit Schwefelkohlenstoff wurden beim Eindampfen einige platte Krystalle erhalten. Nachherige Behandlung mit Wasser gab durch Fällung mit Alkohol 1,5 % eines dunkelbraunen Gummis, die Flüssigkeit reagirte sauer und schied nach mehreren Wochen 3 % gelbliche Krystalle aus, die in Salpetersäure löslich, aber unlöslich oder fast unlöslich waren in Aether, Chloroform, Wasser und Alkohol sowohl in der Kälte wie in der Hitze, und beim Erhitzen auf Platinblech eine weisse Asche hinterliessen.

Beim Sieden von Ustilago mit Wasser wurde eine kleine Menge wachsartiger Substanz erhalten, das dabei übergehende Destillat roch äusserst unangenehm.

Beim Verbrennen hinterliess Ustilago 4 % einer grauen Asche, die nicht weiter untersucht wurde. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 496.*) R.

**Die Gefrierpunkte von Schwefelsäuren verschiedener Concentration** stellt G. Lunge fest in einer Kältemischung aus 3 Theilen Eis und 1 Theil Kochsalz, in welcher das Thermometer auf  $-20^{\circ}$  sank.

Er erhielt folgende Resultate:

Spec. Gew. bei $15^{\circ}$ C.	Grad Baumé.	Gefrier- punkt.	Schmelz- punkt.
1,671	58	flüssig bei $-20^{\circ}$	—
1,691	59	-	—
1,712	60,05	-	—
1,727	60,75	$-7,5^{\circ}$	$-7,5^{\circ}$
1,732	61,00	$-8,5^{\circ}$	$-8,5^{\circ}$
1,749	61,80	$-0,2^{\circ}$	$+4,5^{\circ}$
1,767	62,65	$+1,6^{\circ}$	$+6,5^{\circ}$
1,790	63,75	$+4,5^{\circ}$	$+8,0^{\circ}$
1,807	64,45	$-9,0^{\circ}$	$-6,0^{\circ}$
1,822	65,15	flüssig bei $-20^{\circ}$	—
1,842	66	-	—

(Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2649.)

C. J.

### Elektrolytische Bestimmungen und Trennungen. —

Al. Classen macht im Anschluss an seine früheren Arbeiten weitere Mittheilungen über die elektrolytische Bestimmungsmethode.

**Trennung von Eisen und Chrom.** Unterwirft man eine Lösung von Eisenoxyd(oxydul)ammonium- und Chromoxydammoniumoxalat der Elektrolyse, so wird zuerst das Eisen metallisch abgeschieden und dann das Chromoxyd zu Chromsäure oxydirt. Nach beendeter Fällung des Eisens giesst man die Flüssigkeit ab, reducirt durch Kochen mit HCl und Alkohol und fällt das Chrom mit  $H^3N$  als Hydroxyd.

**Trennung von Nickel und Mangan.** Bei der Elektrolyse von Flüssigkeiten, welche Ni und Mn als oxalsaure Doppelsalze gelöst enthalten (man bildet dieselben mit Kaliumoxalat und fügt Ammoniumoxalat im Ueberschuss hinzu), fällt zuerst das Nickel als Metall, welches fest an der Elektrode haftet, und dann das Mangan als Peroxyd.

Genau so wird die Trennung des Kobalts vom Mangan ausgeführt.

Auch bei der Trennung des Zinks vom Mangan verfährt man ebenso; jedoch haftet das Zink nicht so fest an der Elektrode und muss deshalb das Auswaschen mit einiger Vorsicht geschehen.

Ferner lässt sich die elektrolytische Trennung des Eisens von Beryllerde, Zirkonerde und Vanadin leicht und glatt bewerkstelligen. (Ber. d. d. chem. Ges. 14, 2771.)

C. J.

**Ueber den Einfluss der Wärme auf die Molekular-structur des Zinks** berichtet S. Kalischer. Wenn gewalztes Zink auf eine höhere Temperatur erwärmt wird, so erleidet es eine Reihe bleibender Aenderungen, ohne dass das äussere Ansehen unmittelbar ein anderes würde. Es verliert seinen hellen Klang, lässt sich leichter biegen, bricht aber auch leichter und giebt beim Biegen ein Geräusch, welches völlig dem „Schreien“ des Zinns gleicht. Alle diese Aenderungen sind die Folge davon, dass das Zink unter dem Einflusse der Wärme seine Molekular-structur ändert, indem es krystallinisch wird. Diese Krystallisation lässt sich sichtbar machen, wenn man einen Zinkstreifen, nachdem er erwärmt worden ist, in eine Lösung von Kupfervitriol taucht. Man wäscht das niedergeschlagene Kupfer ab, worauf die Krystallisation zu Tage tritt.

Das Zink muss über  $150^{\circ}$  erwärmt werden, um deutliche Anzeichen der Krystallisation darzubieten. Da die Festigkeit des gewalzten Zinks sich mit der Umwandlung in den krystallinischen Zustand verringert, so darf die Temperatur beim Walzen nicht zu hoch gesteigert werden, jedenfalls  $130^{\circ}$  nicht übersteigen. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 14, 2747.) C. J.

**Abkömmlinge des Umbelliferons**, welches zuerst von Zwenger aus Umbelliferon-Harz dargestellt ist und welches die Formel  $C^9H^6O^3$  hat, erhielt E. Posen.

1) Umbellsäure wurde dargestellt durch Erwärmen einer Lösung von 3 Theilen Umbelliferon in 100 Theilen Wasser und 5 Theilen Kalilauge auf  $70^{\circ}$ . Beim Eindampfen der mit HCl angesäuerten Flüssigkeit, wobei sich das unzersetzte Umbelliferon ausschied, krystallisirte die Umbellsäure. Sie ist in Wasser und Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Ligroin und Benzol und hat die Formel  $C^9H^8O^4$ . Ihr Barium-, sowie ihr Calciumsalz sind in Wasser löslich, das Blei- und Kupfersalz dagegen unlöslich.

2) Tribromumbelliferon  $C^9H^3Br^3O^3$ . Versetzt man eine heisse, wässrige Lösung von Umbelliferon mit Bromwasser, so entsteht ein starker Niederschlag von Tribromumbelliferon, welches nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kleine weisse, bei  $194^{\circ}$  schmelzende Krystalle bildet.

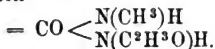
3) Trinitroumbelliferon  $C^9H^3(NO^2)^3O^3$  wird durch Nitriren von Umbelliferon mittelst einer Mischung von rauchender Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure erhalten und bildet kleine gelbe Krystalle. Beim Umkrystallisiren aus Benzol krystallisirt es in hübschen gelben, oft zu Rosetten vereinigten Nadeln, die ein Molekül Krystallbenzol enthalten. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 14, 2744.)

C. J.

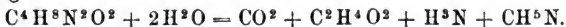
**Die Einwirkung des Broms in alkalischer Lösung auf Amide** studirte A. W. Hofmann.

Einwirkung von Brom auf Acetamid. Das Acetamid wurde in Brom gelöst und in kleinen Portionen verdünnte Natron- oder Kalilauge hinzugefügt, bis die Flüssigkeit vollständig entfärbt war. Beim Eindunsten der Lösung auf dem Wasserbade schiessen grosse, farblose, prismatische Krystalle an von der Zusammensetzung  $C^4H^8N^2O^2$ , deren Bildung sich erklären lässt durch die Wechselwirkung zwischen 2 Mol. Acetamid und 1 Mol. unterbro-migsäurem Natrium:

$2C^2H^5NO + NaBrO = C^4H^8N^2O^2 + H^2O + NaBr.$   $C^4H^8N^2O^2$  ist Methylacetylarnstoff

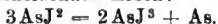


Erhitzt man eine wässrige Lösung desselben unter Druck auf  $150^\circ$ , so spaltet es sich unter Aufnahme von 2 Mol.  $H^2O$  in Kohlensäure, Essigsäure, Ammoniak und Methylamin nach der Gleichung:



Erhitzt man eine kleine Menge des Körpers über seinen Schmelzpunkt, so entwickelt sich alsbald der stechende Geruch des Methylcyanats. Diese einfache Reaction ist ein bequemes Mittel, um einen Harnstoff anzuzeigen. Je nach der Zusammensetzung des Harnstoffs erhält man verschiedene Cyanate; sie haben aber alle den unverkennbaren, stechenden Geruch. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 14, 2725.) C. J.

**Verbindungen von Arsen und Jod.** — Bis jetzt war nur das Arsentrijodid  $AsJ^3$  bekannt. E. Bamberger und J. Philipp versuchten die Darstellung anderer Jodide. Sehr leicht lässt sich nach ihnen das Arsenbijodid auf trockenem Wege darstellen, indem man ein gepulvertes Gemenge von 1 Theil Arsen und 2 Theilen Jod längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre bei einer Temperatur von  $230^\circ$  schmilzt und das erkaltete Rohr noch einmal in senkrechter Stellung auf  $150^\circ$  erhitzt. Während der letzteren Operation sammelt sich überschüssiges Arsen, welches vorher durch die ganze Masse vertheilt war, am Boden an. Die Reactionsmasse, von schön dunkel kirschrother Farbe, ist strahlig krystallinisch und in Schwefelkohlenstoff, Alkohol, Aether und Chloroform löslich. Unter dem Einflusse des Wassers zersetzt sich das zweifache Jodarsen in Trijodid und sich ausscheidendes Arsen:



Das Trijodid wird dann weiter zersetzt in arsenige Säure und Jodwasserstoffsäure.

Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, bildet  $AsJ^2$  dünnprismatische, in eine Spitze auslaufende, zerbrechliche, durchsichtige Krystalle von kirschrother Farbe, welche sich an der Luft

trüben und eine ziegelrothe Färbung annehmen. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 14, 2645.) C. J.

**Weinsaures und salicylsaures Chinolin.** — Das von Hofmann und Schötensack in den Handel gebrachte Chinolinum tartaricum untersuchte G. Friese. Das durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte Salz bildet grosse, anscheinend rhombische, flache Nadeln und enthält kein Krystallwasser. Die erwartete einfache Formel (1 Mol. Säure + 1 oder 2 Mol. Base) fand sich durch die Analyse nicht bestätigt, dieselbe ergab vielmehr die Zusammensetzung  $3\text{C}^9\text{H}^7\text{N} + 4\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$ . Bei der trocknen Destillation des Chinolinum tartar. spaltet sich  $\text{CO}^2$  ab; dabei geht alles Chinolin unverändert neben einer organischen Säure über, welche nicht Brenztrauben- oder Brenzweinsäure zu sein scheint. Sie bildet ein in prächtigen seidenglänzenden, zolllangen Nadeln krystallisirendes, ziemlich lichtempfindliches Silbersalz, welches schon unter  $100^\circ$  schmilzt und beim weiteren Erhitzen explodirt. Die Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Das salicylsaure Chinolin derselben Firma erscheint als wenig krystallisirtes, etwas röthlichgrau gefärbtes Pulver; seine Verbrennung deutet auf die normale Zusammensetzung:  $\text{C}^9\text{H}^7\text{N} + \text{C}^7\text{H}^6\text{O}^3$ . (*Ber. d. d. chem. Ges.* 14, 2805.) C. J.

**Anästhesie nach Einwirkung von Chloroform auf die Haut.** — Brown Séquard und Heniocque berichten, dass die äusserliche Anwendung des Chloroforms auf die Haut Schlaf erzeugen könne. Zur Anstellung weiterer Versuche regte ein Zufall an. Beim Anästhesiren eines Meerschweinchens mit Hülfe von Aether unter einer Glasglocke wurde zur Beschleunigung des Effectes etwas Chloroform durch den Tubulus der Glocke eingegossen, und einige Tropfen desselben fielen zwischen die Schultern und auf den Nacken des Thierchens. Sogleich bekam dasselbe heftige epileptische Anfälle, nach weiterer Application von Chloroform auf Schultern und Nacken versank das Thier in tiefe Anästhesie. Junge Katzen, welche sonst so widerstandsfähig gegen Chloroformdämpfe sind, konnten durch äusserliche Anwendung des Chloroforms in stundenlang andauernde tiefe Betäubung versetzt werden, so dass selbst das heftigste Kneifen keine Bewegung hervorbrachte, welche Empfindung verrieth. Je nach Art des Thieres, mit welchem experimentirt ward, variiren die Erscheinungen etwas; allgemeine Anästhesie (tiefste Paralyse) findet man bei Meerschweinchen, Kaninchen, Katze und Hund. Bezüglich der medicinisch-physiologischen Versuche, welche die Verfasser zum Studium der Einwirkung des Chloroforms auf den Organismus durch die Haut angestellt haben, bringt das Original ausführlichere Angaben. (*The Monthly Review of Medicine and Pharmacy* 4, 97.) W. L.

**Theeschmecker und die sanitären Wirkungen ihres Berufes.** — Anknüpfend an eine Abhandlung von W. J. Morton, welche die Gesundheitschädlichkeit des gewerbsmässigen Theeprobirens nachweisen sollte, bringt C. L. Dana eine Reihe von Wahrnehmungen zur allgemeinen Kenntniss, welche ihn den Schluss ziehen lassen, dass das Geschäft des Theekostens ein gesundes Gewerbe sei. In New-York haben mehr als 100 Firmen ihre Offices zum Theeprobiren. In denselben sind grosse Tische mit runden drehbaren Platten aufgestellt. Der Rand einer solchen Platte ist mit einem Kranze von Theetassen besetzt. An demselben sitzt der Theeschmecker und probirt eine Tasse nach der anderen, dabei die Platte entsprechend drehend. Auf der Mitte des Tisches steht eine Waage mit einem silbernen 5 Cent-Stück in einer der Schalen. Ein bis zwei Kessel mit kochendem Wasser sind stets bereit.

Zur Probe wird das Gewicht des erwähnten Silberstückes Thee abgewogen, und in einer Tasse mit kochendem Wasser übergossen. Der Theeschmecker rührt dann die Blätter auf, nimmt sie mit dem Löffel heraus, und prüft ihr Aroma. Gleichzeitig nimmt er meist ein Schlückchen des Aufgusses, behält es kurze Zeit im Munde und spuckt es dann aus. Grosse, 2—3 Gallonen haltende Messing-Gefässe nehmen den so geprüften Thee und den Inhalt der Tassen, welche gekostet sind, auf. Manchmal, wenn grosse Mengen bestimmter Theesorten zu Verkauf stehen, werden viele Proben derselben von verschiedenen Häusern gebracht. Käufer und Verkäufer sitzen um den Drehtisch, auf welchem Aufgüsse der Proben gemacht werden. Diese werden gekostet, „Körper“ „Feinheit“ „Geschmack“ etc. gelehrt besprochen, und die ärmeren Proben ausgeschlossen. Die zur Auswahl bleibenden Proben werden dann nochmals gekostet, und durch wiederholtes Ausschiessen der weniger geeigneten Proben die preiswürdigste herausgefunden.

Ein geübter Theeprüfer bestimmt nicht allein Alter, Stärke, Feinheit, Arom eines Thees, sondern kann sogar sagen, in welchem Districte Chinas er gewachsen ist. Ein Theeprüfer kostet so nach niedriger Schätzung täglich im Durchschnitt zweihundert Tassen, zuweilen jedoch 400—500 Tassen. Die geringen Theesorten werden dabei jedoch häufig nur nach dem Geruche beurtheilt und nicht gekostet, vom besseren Thee wird etwas verschluckt und etwas ausgespuckt.

Auf Grund eigener Wahrnehmungen an einer Reihe von Männern, welche meist über 30 Jahre lang das Geschäft des Theekostens betrieben haben, konnte Dana irgend welche gesundheitschädliche Einwirkung dieses Berufes auf den menschlichen Organismus nicht constatiren, und wurde dieselbe auch von den Betreffenden für ihre ausgedehnte Bekanntschaft unter Berufs-

genossen einstimmig in Abrede gestellt. Das allgemeine Urtheil schrieb übrigens dem japanischen Thee eine urintreibende Wirkung zu; dieselbe, wenn auch schwächer, soll dem Formosa-Thee ebenfalls zukommen. Die anderen Theesorten, sagt man, theilten diese Wirkung nicht. (*The Monthly Review of Medicine and Pharmacy* 4, 138.)  
W. L.

**Als beste Weise Leberthran einzunehmen** empfiehlt R. F. Fairthorne 4 Theile desselben vor dem Einnehmen mit einem Theil Paradiesapfel- (*Solanum Lycopersicum*) oder Walnuss-Sauce (catsup) gut durchzuschütteln, und die erhaltene emulsionsartige Flüssigkeit zu verschlucken. Von Wichtigkeit hierbei soll auch sein, dass die Zugabe einer pikanten Sauce den Leberthran leichter verdaulich macht. (*Boston medical and surgical Journal*.)  
W. L.

**Sanitäre Verhältnisse in Chicago.** — Die Häuser-Inspectoren in Chicago haben kürzlich über 50 in schlechtem sanitären Zustande befindliche Häuser berichtet, von denen viele durch die Canalluft der städtischen Jaucheleitungen — bei fehlenden Syphons oder defecten Abfallröhren — inficirt, andere morsch, schmutzig und ungeeignet als Wohnungen waren. 220 Häuser mit 2741 Zimmern, welche durch die Inspectoren besichtigt wurden, enthielten 757 Familien mit 3471 Personen. Es wurden 54 Monita gezogen, 54 Schädlichkeiten abgestellt, 63 Zimmer getüncht, 35 Gewölbe und Sammelbassins gereinigt, 13 schadhafte Abflussröhren reparirt und 8 schmutzige Anwesen gereinigt. Im Ganzen wurden innerhalb 9 Wochen 1609 Häuser inspiciert und über dieselben schriftlich berichtet. Zeitungsnachrichten zufolge scheinen die Blattern in Chicago ständig zu grassiren, das Uebel ergreift hauptsächlich Polen, Böhmen und Deutsche. (*Boston medical and surgical Journal* 14, 618.)  
W. L.

**Ueber das Wachsen der Sterblichkeit** in den ersten Monaten des Jahres 1881 zu New-York wurde in einer Sitzung der dortigen medicinischen Academie eingehend discutirt. Prof. Alfred L. Loomis schrieb dasselbe drei Umständen zu, nämlich dem Fieberklima, den Mängeln der öffentlichen Canäle wie auch der Abfallröhren und dann der schmutzigen Beschaffenheit der Strassen. Da letzterer Umstand auch von der Academie für die Hauptursache der in beunruhigender Weise steigenden Mortalität gehalten wurde, so beschloss die Academie durch eine geeignete öffentliche Versammlung — welche am folgenden Abend abgehalten wurde und sich zu einer grossartigen öffentlichen Demonstration gegen die derzeitige Strassenverwaltung New-Yorks gestaltete — sowie durch Ausarbeitung einer Denkschrift Schritte zur Abhülfe dieses bren-

nenden sanitären Missstandes zu thun. Ob ein ähnliches energisches Wirken für öffentliche sanitäre Maassregeln nicht auch für viele Plätze Deutschlands angezeigt erscheinen dürfte? (*Boston medical and surgical Journal* 14, 307.) W. L.

**Athermisches Photometer.** — Athermisch heisst es, weil nur Lichtstrahlen, nicht auch Wärmestralen darauf wirken. Es gründet sich auf das Princip, dass ein Radiometer bei constanter Temperatur nur unter dem Einflusse des Lichtes rotirt. Der Apparat besteht nach Coulon aus einer Radiometerkugel, die in einer cubischen Metallkammer eingeschlossen ist, welche 4 seitliche mit Glas geschlossene Oeffnungen hat. Je zwei dieser Glasfenster stehen einander gegenüber. Durch zwei derselben tritt das Licht aus und ein und passirt dabei das Radiometer, die beiden andern gestatten die Beobachtung des Radiometers von aussen. Die Kammer ist gefüllt mit Wasser, welches über die Temperatur der strahlenden Wärme der zu messenden Lichtquelle hinaus dadurch erhitzt wird, dass man brennende Spirituslampen unter 4 in den Ecken der Metallkammer angebrachte und durch dieselbe hindurchgehende Röhren stellt, die von dem Radiometer jedoch durch Schirme getrennt sind. Wenn nun zwei Lichtstrahlen von gleicher Intensität durch die beiden einander gegenüber liegenden Fenster eintreten, so dass sie aus gleicher Entfernung auf das Radiometer treffen, so bietet die Scheibe den beiden Lichtstrahlen ihre Oberfläche und ihre Kante dem Beobachter an den andern Fenstern gleichmässig dar. Die Differenz zwischen der Intensität zweier Lichtstrahlen ist demnach zu ermitteln durch die relative Entfernung vom Apparat, welche erforderlich ist, um das Aequilibrium der Scheibe zu erhalten, oder durch die Anwendung graduirter, als Schirme dienender Diaphragmen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 592. p. 359.*) Wp.

**Ein altes Straussenei** wurde bei Charchell, dem alten Jol in einem unterirdischen Columbarium aufgefunden, in welchem ausserdem gemengt mit der Erde, Bronzemünzen aus Antonins Zeit, Silberringe, 4 schöne kleine Vasen, sowie gewöhnliches Töpfergeschirr in grosser Zahl und menschliche Knochen mit Zeichen der Verbrennung sich vorfanden.

Balland untersuchte das Ei, welches am einen Ende ein kleines unregelmässiges 5—7 Millimeter grosses Loch zeigte, welches jedenfalls s. Z. gemacht worden war, um den Inhalt des Eis zu gewinnen, wie dies noch jetzt die Bewohner jener Gegenden in diesem Falle zu machen pflegen. Ausser dem ganz gebliebenen Ei fanden sich auch die Stücke eines zerbrochenen, wodurch der Vergleich mit einem frischen Ei erleichtert wurde. Die Dicke der Schalen war bei dem alten und dem neuen Straussenei dieselbe



= 2 Millim. Die alten Schalen erscheinen viel undurchsichtiger, ihr Bruch ist mehr zuckerähnlich; die äussere Oberfläche hat allen Glanz verloren und zeigt wie die Innenfläche das runzelige Ansehen von Biskuit-Porzellan. In der Kälte mit verdünnter Salzsäure behandelt lösen sich die alten Eierschalen schnell; die Kohlensäureentwicklung erfolgt sehr regelmässig und die ein wenig opalartige Lösung erscheint kaum schaumig. Die Schale des neuen Eis hingegen verschwand nur sehr langsam und entwich das Gas nur mit Schwierigkeit der animalischen Materie, welche als gelatinöse Blättchen zuletzt noch in der Lösung zurückbleibt. Die chemische Zusammensetzung zeigt nach den vergleichenden Analysen, wie in einem Zeitraum von beinahe 18 Jahrhunderten die Arbeit der Natur in den paläontologischen Umbildungen langsam zu erfolgen pflegt.

Das spezifische Gewicht war bei den alten Schalen 2,525 und bei den neuen = 2,514.

Die Untersuchung ergab für die alten und neuen Schalen:

Calciumcarbonat . . . . .	94,14;	91,44
Magnesiumcarbonat . . . . .	0,69;	2,03
Calciumphosphat ( $\text{Ca}^3\text{P}^2\text{O}^8$ ) . . . . .	1,82;	0,70
Animalische, schwefelhaltige Materie . . . . .	3,05;	4,92
Wasser . . . . .	0,15;	0,73
Verlust . . . . .	0,15;	0,18
	100,00;	100,00.

(*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 4. p. 555.*)  
C. Kr.

Die beste Darstellung von Pilocarpin ist nach Kennedy, dass man in einem Glaspercolator gepulverte Pilocarpus-Blätter mit verdünnter Salzsäure (1 Säure : 128 Wasser) erschöpft, im Wasserbade zu dünnem Extracte eindampft, mit warmem Wasser verdünnt, filtrirt, in geringem Ueberschusse doppelt kohlensaures Natron zusetzt, mit Chloroform schüttelt und die Lösung in Chloroform spontan verdunsten lässt. Durch wiederholte Behandlung mit Chloroform kann das Alkaloid als weiche, klebrig zähe Masse rein erhalten werden.

Bezüglich der Angabe, dass das Haar bei Gebrauch von Pilocarpin eine dunklere Farbe annehme, führt Hallberg an, er habe bemerkt, dass Reagenspapier durch Befeuchten mit einem Tropfen saurer Pilocarpinlösung eine grüne Farbe annahm, wenn es ammoniakalischen Dämpfen ausgesetzt wird. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI, pag. 509.*) R.

## C. Bücherschau.

---

**Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe.** Kurzer Bericht über die Fortschritte der chemischen Grossindustrie; in Vierteljahrsheften. 5. Jahrgang (1880). Unter Mitwirkung von angesehenen Technologen und Technikern herausgegeben von Arthur Lehmann. Berlin, Verlag von Robert Oppenheim, 1881. Preis: 8 Mark.

Die von Julius Post begründete Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe fährt fort, sich unter dem derzeitigen Herausgeber, dem eine grosse Anzahl Mitarbeiter, worunter die geachtetsten Namen, zur Seite steht, einen ganz hervorragenden Platz in der Litteratur zu erringen. Es wurde schon früher an dieser Stelle der Vorzüge dieser Zeitschrift rühmend gedacht; sie lassen sich darin zusammenfassen, dass dieselbe den reichen Stoff aus dem gewaltigen Gebiete der chemischen Grossindustrie höchst übersichtlich und praktisch zu ordnen und hierüber in knapp gefasster aber zutreffender Darstellung zu referiren versteht. Auch der vorliegende 5. Band giebt hiervon Zeugniß.

Dresden.

G. Hofmann.

---

**Hager's Untersuchungen.** Ein Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung aller Handelswaren, Natur- und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel etc. Zweite umgearbeitete Auflage, herausgegeben von Dr. H. Hager und A. Gawalovski. 2. und 3. Lieferung. Leipzig, Ernst Günther's Verlag, 1881.

In der vorliegenden Doppellieferung werden in 3 weiteren Abschnitten die Apparate und Reagentien zur Gewichtsanalyse, die Maassanalyse einschliesslich der Eudiometrie und die hierzu nöthigen Apparate und Titrirflüssigkeiten besprochen; den Schluss der ersten Abtheilung macht ein besonderer Abschnitt: Geräthepacticum. Das letztere ist etwas mager ausgefallen; wenn man das, was hier über Aufstellung und Justirung der Wage gesagt ist, aber zweckmässiger im Kapitel von der Wage Platz gefunden haben würde, abzieht, bleiben für das ganze Practicum nur zwei Seiten übrig. Die Wage selbst, wie auch die Apparate zur Maassanalyse und Eudiometrie, werden sehr gut und erschöpfend behandelt; die hierzu gehörigen Abbildungen sind mit wenigen Ausnahmen (wie z. B. Figur 50, wo der Reiter über dem Wagebalken in einer unmöglichen Lage gezeichnet ist) vortreffliche.

Mit Seite 183 beginnt die 2. Abtheilung des Werks, der specielle Theil: Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung der Chemikalien, Drogen, Kolonialwaren, Lebensmittel etc. Den Anfang macht Kalium und dessen Salze, es folgen Natrium (Cäsium, Rubidium, Lithium) und Ammonium; die Bearbeitung lässt an Ausführlichkeit nichts zu wünschen übrig und es werden die Pharma-

cie, die technischen Gewerbe, die Landwirthschaft (Werthbestimmung der Kalisalze) u. s. w. gleichmässig berücksichtigt. Die Ausdrucksweise des Herrn Verfassers (bekanntlich A. Gawalowski) ist, wie schon bei Besprechung der ersten Lieferung an einigen Beispielen gezeigt wurde, nicht immer eine ganz correcte; die dritte Anmerkung auf Seite 122 ist unverständlich, „fette Glasgefässe“ würde man für einen Druckfehler halten, wenn sich derselbe Ausdruck nicht ein paar Mal wiederholte, und weisse Krystalle kann man nicht zugleich farblose Krystalle nennen.

Es bleibt noch zu wünschen übrig, dass die weiteren Lieferungen des Werkes in etwas schnellerer Folge erscheinen möchten.

Dresden.

G. Hofmann.

Die qualitative und quantitative Analyse von Pflanzen und Pflanzentheilen, bearbeitet von Dr. Georg Dragendorff, ord. Professor der Pharmacie an der Universität Dorpat. Mit eingedruckten Holzschnitten und einer lithographischen Tafel. Göttingen. Vandenhoeck und Ruprecht's Verlag. 1882.

Der Verfasser hat sich eine der schwierigsten Aufgaben gestellt, die überhaupt an den Chemiker herantreten können, indem er die Bearbeitung eines Werkes unternahm, welches in systematischer Weise die Ermittlung aller wichtigeren Pflanzentheile berücksichtigt. Freilich muss man, im Hinblick auf die bekannten anderen analytischen Werke des Verfassers, sowie auf die vielen von ihm und seinen Schülern veröffentlichten einschlägigen Arbeiten, von vornherein zugeben, dass gerade der Verfasser, wie vielleicht kaum ein zweiter Chemiker, zur Lösung dieser Aufgabe befähigt ist.

Wir sehen denn auch ein Werk vor uns, welches in solcher Vollständigkeit bis jetzt einzig in seiner Art ist und die so oft nur als Phrase herangezogene „Lücke“ wirklich ausfüllt.

In der Einleitung macht der Verfasser zunächst einige Bemerkungen über Pflanzenanalyse im Allgemeinen, fixirt sodann die Aufgaben, welche er sich für das vorliegende Werk gestellt hat, und bezeichnet als wesentlichen, von ihm befolgten Grundsatz, die Trennung der in der Pflanze vorhandenen Bestandtheile, so weit möglich, mit Hilfe verschiedener Lösungsmittel auszuführen.

Dragendorff huldigt ferner dem Grundsatz, möglichst indifferente Lösungsmittel zu benutzen, und zeigt, dass die Reihenfolge, in welcher man die Lösungsmittel wirken lässt, grossen Einfluss auf den Ausgang der Analyse hat.

Der Gang der Analyse zerfällt in folgende Theile:

- 1) Vorbereitende Operationen, Trocken- und Aschenbestimmung.
- 2) Untersuchung der in Petroläther löslichen Substanzen. Aetherische und fette Oele, Wachs u. s. w.
- 3) Untersuchung der in Aether löslichen Substanzen. Harze und verwandte Stoffe.
- 4) Untersuchung der in absolutem Alkohol löslichen Substanzen. Harze, Gerbsäuren, Bitterstoffe, Alkaloide, Glykosen etc.
- 5) Untersuchung der in Wasser löslichen Substanzen: Schleim, Saponin, Säuren, Glykosen, Saccharosen und anderer Kohlehydrate.
- 6) Untersuchung der in verdünnter Natronlauge löslichen Pflanzenbestandtheile. Metarabinsäure, Eiweisssubstanzen, Phlobaphene etc.
- 7) Untersuchung der in verdünnter Salzsäure löslichen Bestandtheile: Amylon, Pararabin, Calciumoxalat etc.
- 8) Ermittlung des Lignins und verwandter Stoffe, sowie des Zellstoffs.

Bei jedem Abschnitte wird zunächst die betreffende Extractionsmethode gegeben, die summarische Bestimmung der dazu gehörigen Substanzen genau beschrieben und sodann die Trennung, qualitative und quantitative Bestimmung der einzelnen Stoffe unter Berücksichtigung aller etwa möglichen Fälle aufs eingehendste und klarste ausgeführt.

Dieser Theil des Werkes erstreckt sich über etwa 100 Seiten, die folgenden ppt. 160 Seiten sind von Specialmethoden zur Bestimmung einzelner Pflanzenbestandtheile eingenommen und hier finden wir die vorzüglichsten Bestimmungsmethoden zusammengestellt, welche es auf diesem Gebiete überhaupt giebt. Ein näheres Eingehen auf dieselben verbietet uns leider der uns zu Gebote stehende Raum. Den Schluss bilden Tabellen: „Procentische Zusammensetzung der besprochenen Pflanzenbestandtheile“ alphabetisch geordnet, und „Zusammensetzung der wichtigeren Pflanzenbestandtheile, nach dem Kohlenstoffgehalt geordnet“, sowie ein alphabetisches Register. Die letztere Tabelle beginnt beispielsweise mit C 26,66, H 2,22, O 71,11 = Oxalsäure und schliesst mit C 92,31, H 7,69 = Styrol. Möge das Werk, wie es verdient, bald in den Besitz zahlreicher Fachgenossen übergegangen sein.

Geseke.

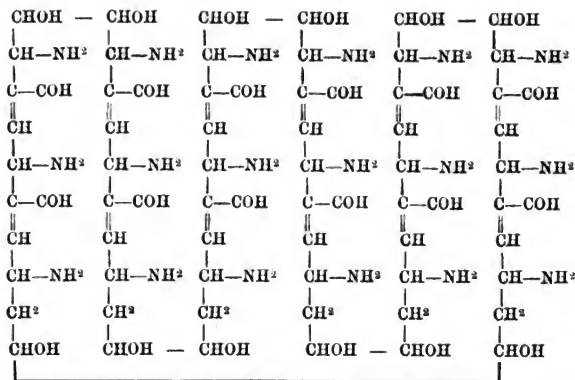
Dr. Carl Jehn.

## Die chemische Ursache des Lebens. Theoretisch und experimentell nachgewiesen von Oscar Loew und Thomas Bokorny in München. München 1881. In Commission bei Jos. Ant. Finsterlin.

Das vorliegende Buch macht den Versuch, die Marksteine unsrer Erkenntniss ein gut Stück über die bisherigen Grenzen hinauszurücken und, was die Hauptsache ist, es sind nicht nur kühne, frappierende Hypothesen, die zu guterletzt doch in der Luft stehen und die vor dem ersten kritischen Windstoss zusammenstürzen, denen wir begegnen, sondern die Hypothesen haben ein gutes Fundament von wohlbedachten und umsichtig ausgeführten Experimenten.

„Als im Jahre 1880 der eine der Verf. eine Hypothese über die Bildung des Albumins aufstellte und nach dieser eine Formel construirte, fielen ihm darin eine Anzahl unveränderter Aldehydgruppen auf, welche in die Nähe von Amidgruppen zu stehen kamen, was urplötzlich die Idee erzeugte, dass in den durch intensive Atombewegung sich auszeichnenden Aldehydgruppen auch die Urquelle der lebendigen Bewegung im Protoplasma zu suchen sei, der Tod aber in einer Verschiebung der Aldehyd- mit den Amidgruppen.“

Was nun zuerst die erwähnte Hypothese über die Bildung des Albumins anbetrifft, so sucht Verf. es wahrscheinlich zu machen, „dass Albumin in ähnlicher Weise wie Zucker das Condensationsproduct eines verhältnissmässig einfach construirten Körpers sei.“ Indem er daran erinnert, dass z. B. die niedern Pilze ihr Eiweiss einerseits aus verhältnissmässig sehr einfach constituirten, andererseits aber überhaupt aus den verschiedenartigsten Körpern aufzubauen vermögen, nimmt er an, dass überall derselbe Atomcomplex als erste zur Eiweissbildung dienende Gruppe abgespalten wird. Als solche gilt ihm  $\text{CHOH}$ , das Isomere des Ameisensäurealdehyds oder Methylenoxyds, nach Bayer und Kekulé dieselbe Gruppe, die durch Condensation den Zucker liefert. Vier dieser Gruppen treten nun mit 1 Molec. Ammoniak zusammen und bilden unter Austritt von  $2\text{H}^2\text{O}$  das bis jetzt noch nicht dargestellte Aldehyd der Asparaginsäure. (Verf. erinnert daran, dass Asparagin überall auftritt, wo lebhafter Eiweissumsatz stattfindet.) Drei dieser Atomgruppen treten abermals unter Austritt von  $2\text{H}^2\text{O}$  zusammen, um ein Condensationsproduct zu bilden, aus dem durch sechsmalige Aneinanderlagerung und Verknüpfung durch Pinaconbildung der Eiweisscomplex entsteht:



Diese Formel  $C^{72}H^{114}N^{18}O^{24}$  unterscheidet sich von der Lieberkühn'schen Eiweissformel durch Mehrgehalt von 2H und 2O Atomen und Mangel eines S-Atomes.“

In dieser Formel sind nur noch 12 Aldehydgruppen, neben Amidgruppen gelagert, übrig, „wodurch sowohl Polymerisationen, als auch weitere Condensationen ermöglicht werden, ferner aber eine energische Bewegung in den Moleculen erzeugt wird, welche als die Ursache des Lebens angesehen werden muss.“ Diesen Körper bezeichnen die Verf. als „actives Albumin, die Basis des lebenden Organismus“ und fügen hinzu: trotzdem dürfte noch ein weiterer Schritt von diesem Körper, dem wahrscheinlich nur fermentative Wirkungen zukommen, bis zum lebenden Protoplasma sein mit seinen so verschiedenen oft so staunenswerthen Verrichtungen, wie z. B. der  $CO_2$ zersetzung im Chlorophyllkörper.“ Es eröffnet sich aber eine weite Perspektive, wenn wir bedenken, dass das lebende Protoplasma aus activem Albumin wahrscheinlich wieder in äusserst complicirter Weise aufgebaut ist und dass bei diesem Bau die Aldehydgruppen des einen Moleculs wieder in die Nähe der Amidgruppen der nächsten kommen. Statt blosser Hydratationen und leicht vor sich gehender Spaltungen werden jetzt tief eingreifende Zersetzungen möglich, es werden die aus mehreren Körpern abgerissenen Complexe zu neuen stabileren Verbindungen vereinigt, und es können so Synthesen grossartige Spaltungen begleiten. Gleichzeitig aber wächst die Labilität der aus activem Albumin gebildeten ersten plasmatischen Gruppe bedeutend, ganz gering scheinende Einwirkungen bringen die angestrebte Molecularverschiebung zu Stande — jede Bewegung ist aistirt.“

Ueber die Reaction, die die Verf. in Anwendung brachten, um die Aldehydgruppen im lebenden Eiweiss nachzuweisen, ist bereits im Octoberheft d. Zeitschr. kurz berichtet. — Auf die vielen interessanten Notizen, die die Schrift enthält über die Bestandtheile der Algen, und über geschlechtliche Differenzen, die sich vermittelst der betreffenden Reaction nachweisen lassen, näher einzugehen, verbietet leider der Raum.

In einem Schlusswort bezeichnen die Verf. die von ihnen erlangten Resultate selbst nur als den ersten Schritt und die Distanz bis „zur Lösung der weiteren zahlreichen Geheimnisse, die in den selbst bei ganz niedern Lebenswesen schon so mannichfaltigen Functionen des Protoplasmas bestehen“, als eine riesenhafte — Grenzen indess dürfen nirgends gezogen werden; weiter und weiter wird der Kreis der Erfahrungen, breiter die Stufen der Erkenntniss und schliesslich ist auch die Cardinalfrage: Wie entstand das erste Protoplasma auf Erden? nur eine Frage der Zeit.“

*Hch.*

# ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
17. Band, 3. Heft.  
~~~~~

## A. Originalmittheilungen.

---

### Ueber die krystallisirbaren gelben Farbstoffe der Galangawurzel.

Von E. Jahns in Göttingen.

In der Galangawurzel wurde 1839 von Brandes<sup>1</sup> eine von ihm Kämpferid genannte Substanz aufgefunden, die sich aus dem balsamartigen Verdunstungsrückstande des ätherischen Auszuges der Wurzel in Krystallen ausschied. Die Reinigung dieses Körpers gelang nur schwierig; durch 10—12maligen Lösen in warmem 65proc. Weingeist, Erhitzen über 100° (um das ätherische Oel zu entfernen), wiederholtes Umkrystallisiren aus 90—95proc. Weingeist und Waschen mit Aether wurde das Kämpferid schliesslich frei von Harz und ätherischem Oel erhalten, doch führte diese umständliche Methode zugleich einen nicht unerheblichen Verlust an Substanz herbei. Die Ausbeute betrug 0,12—0,14 Proc. der Wurzel. Brandes beschreibt das Kämpferid als körnige und blättrige, weisse und gelblichweisse Krystalle, fast unlöslich in Wasser, löslich in 25 Thln. kaltem Aether, sowie in 50 Thln. kaltem und in 6,6 Thln. siedendem 95proc. Weingeist, ferner mit intensiv gelber Farbe in Alkalien und unter Kohlensäure-Entwicklung auch in wässrigem kohlensauren Natron. Als bemerkenswerthe Reaction wird angeführt, dass sich das Kämpferid in Schwefelsäure mit grüner Farbe löse. Zwei Analysen ergaben 64,54 und 64,41 Proc. Kohlenstoff,<sup>2</sup> 4,26 und 4,54 Proc. Wasserstoff, eine Formel ist hieraus nicht berechnet.

---

1) Archiv d. Pharm. (2) 19, 52.

2) Bei Zugrundelegung der heutigen Atomgewichtszahlen. Brandes hatte nach den damals angenommenen Atomgewichten 65,34 und 65,28 Proc. Kohlenstoff berechnet.

Weitere Mittheilungen von anderer Seite liegen nicht vor, unsere Kenntniss des Kämpferids beschränkt sich auf die Angaben, welche von dem Entdecker herrühren. Dass dieselben indessen einer Controle sehr bedürftig sind, konnte schon bei einigen zur Orientirung über diesen Gegenstand angestellten vorläufigen Versuchen constatirt werden, die erkennen liessen, dass Brandes ein Gemenge von mehreren Körpern als vermeintlich einheitliche Substanz unter Händen gehabt hat. Durch wiederholtes Umkrystallisiren des Rohproductes aus Weingeist konnte es, abgesehen von anderen Beimengungen, in drei Hauptbestandtheile zerlegt werden, in einen schwerer löslichen, für den der Name Kämpferid beibehalten ist, und zwei leichter lösliche, welche im Folgenden als Galangin und Alpinin bezeichnet sind. Vermuthlich machten die letztgenannten beiden Körper die Hauptmenge des von Brandes untersuchten Materiales aus, während er den schwerer löslichen Gemengtheil bei seinem Reinigungsverfahren grösstentheils beseitigt zu haben scheint.

Zur Darstellung erwies sich folgendes Verfahren als zweckmässig. Die zerkleinerte Galangawurzel wurde durch zweimaliges Digeriren mit 90proc. Weingeist erschöpft, von den filtrirten Tincturen der Weingeist abdestillirt und das honigdicke Extract mehrere Male mit Aether ausgezogen, bis dieser kaum noch gefärbt wurde. Von den ätherischen Auszügen wurde der Aether abdestillirt, der Rückstand noch weiter bis zur völligen Entfernung des Aethers und Weingeistes auf dem Wasserbade erwärmt und der hinterbleibende Balsam nach dem Einrühren einer geringen Menge Wasser der Ruhe überlassen. Es wurde dieser Umweg der directen Extraction mit Aether nur deshalb vorgezogen, weil die letztere bei Verarbeitung einer grösseren Quantität Wurzeln mit Unbequemlichkeiten verknüpft ist. Durch vergleichende Versuche war vorher ermittelt, dass auf beide Weisen qualitativ und quantitativ die gleiche Ausbeute erhalten wird. Nach einigen Tagen war der Balsam durch Ausscheidung von Krystallen zu einem steifen, trüben Brei erstarrt, Anwesenheit von wenig Wasser beschleunigte diesen Vorgang. Die Masse wurde mit dem gleichen bis doppelten Volum Chloroform verdünnt, der Brei auf ein Filter gebracht und die ungelöst bleibenden Krystalle mit Chloroform abgewaschen, bis dieses nur noch wenig gefärbt ablief. Es ward hierdurch das scharfschmeckende Harz und ätherische Oel entfernt. Der hell-

braune Inhalt des Filters wurde nach vorherigem Abpressen mit 50proc. Weingeist angerührt, auf einem Filter noch einige Male mit Weingeist derselben Stärke nachgewaschen und nach dem Auspressen getrocknet. Durch diese Behandlung beseitigte man die geringe Menge rothbraunen Gerbstoffs, welche der Aether aus dem alkoholischen Extracte aufgenommen hatte, während von dem Krystallgemenge, das nunmehr hellgelb zurückblieb, kaum etwas in Lösung ging. Zur weiteren Reinigung wurde das Rohproduct, 0,3—0,35 Proc. der Wurzel betragend, zweimal aus 90proc. Weingeist umkrystallisirt und hierdurch von einem in der Mutterlauge bleibenden braunen Farbstoffe befreit.

Zur Trennung der Gemengtheile von einander wurde das Rohproduct in der 30—40fachen (oder eben genügenden) Menge heissen 75proc. Weingeistes gelöst. Beim Erkalten krystallisirte fast nur Kämpferid in gelben Nadeln aus, das abfiltrirt wurde. Das Filtrat, erhitzt und mit einem Fünftel seines Gewichts heissen Wassers gemischt, lieferte beim Erkalten eine zweite, aus Alpinin und Galangin mit wenig Kämpferid gemengte Krystallisation. Aus der hiervon abfiltrirten Flüssigkeit wurden durch successives Eindampfen noch zwei, hauptsächlich aus Galangin bestehende Abscheidungen gewonnen. Das Kämpferid war durch wiederholtes Umkrystallisiren aus 90proc. Alkohol, das so lange fortgesetzt wurde, bis der Schmelzpunkt der Krystalle bei 221 bis 222° constant blieb, leicht zu reinigen. Bei einer späteren Darstellung fand sich demselben noch ein anderer, schwer schmelzbarer (noch nicht bei 250°) und selbst in siedendem Weingeist schwer löslicher Körper in geringer Menge beigemengt, zu dessen Abscheidung das Kämpferid zunächst in soviel absolutem Alkohol gelöst wurde, dass in der Kälte nichts davon auskrystallisirte. Beim Stehen der Lösung schied sich die erwähnte Substanz fast vollständig ab, aus der abgegossenen, durch Eindampfen concentrirten Flüssigkeit krystallisirte dann reines Kämpferid.

Die dritte und vierte des anfänglich erhaltenen, im wesentlichen aus Galangin bestehenden Abscheidungen wurden durch weitere Krystallisation aus absolutem Alkohol gereinigt, wobei die leichter löslichen Beimengungen in der Mutterlauge blieben. Das Galangin wurde so oft umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt bei 214—215° constant blieb. Es krystallisirte vollkommen rein in hellgelben flachen, an den Enden von je zwei Flächen begrenz-



ten vierseitigen Prismen, weniger rein bildete es sechseitige Tafeln mit oft gerundeten Ecken oder flache Säulen mit bogenförmig verlaufenden Kanten. In diesem Falle lag auch der Schmelzpunkt um  $1-2^{\circ}$  niedriger. Aus verdünntem Weingeist krystallisirte es in gelblichweissen Nadeln, welche keine äusseren Merkmale für das Vorhandensein von Verunreinigungen darboten.

Erhebliche und bislang nicht ganz überwundene Schwierigkeiten stellten sich der Reindarstellung des als Alpinin bezeichneten Körpers entgegen. Bei wiederholter Krystallisation des auf oben angegebene Weise gewonnenen Alpinin-haltigen Gemenges aus absolutem Alkohol wurden zuerst Krystalle von Galangin (mit wenig Kämpferid) erhalten, dann sechseitige und rundliche Tafeln von unregelmässigen, zwischen  $180$  und  $200^{\circ}$  schwankenden Schmelzpunkten, nebenbei auch Abscheidungen des schon beim Kämpferid erwähnten, oder eines sehr ähnlichen, schwerschmelzbaren Körpers, dessen vollständige Beseitigung nur schwierig zu erreichen war. Vielfache Versuche, das bei  $180-200^{\circ}$  schmelzende Gemenge weiter in seine Bestandtheile zu zerlegen, scheiterten grösstentheils an den nahezu gleichen Löslichkeitsverhältnissen der hier vorliegenden Körper, die zudem isomorph zu sein schienen. Es wurden Krystallisationsversuche aus Aether, heissem Benzol, Eisessig, absolutem und verdünntem Alkohol angestellt. Am geeignetsten schien fractionirte Krystallisation aus  $70-80\text{proc.}$  Weingeist, bei der eine kleine Menge Alpinin in hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt  $172-174^{\circ}$  erhalten wurde, daneben im Aeusseren ganz gleiche Krystalle vom Schmelzpunkt  $182-184^{\circ}$  und weiter bis zu  $190^{\circ}$ . Auch bei fortgesetztem Umkrystallisiren wurde das Alpinin nicht von völlig constantem Schmelzpunkt erhalten, doch schwankte derselbe immerhin nur um  $1$  bis  $2$  Grade, woraus zu schliessen war, dass die Substanz vom Zustande völliger Reinheit nicht ganz weit mehr entfernt sein konnte. Vielleicht enthielten die höher schmelzenden Producte noch einen anderen, vom Galangin verschieden, dem Alpinin sehr ähnlichen Körper, zu dessen Isolirung nach den gemachten Erfahrungen wohl ein anderer Weg, etwa die Ueberführung in Verbindungen, eingeschlagen werden müsste.

Der Gehalt der Galangawurzel an jedem einzelnen der genannten Körper kann nur annähernd angegeben werden. Die

Gesammtausbeute betrug, wie schon erwähnt, 0,3—0,35 Proc., hiervon mögen auf das Kämpferid 0,06—0,08 Proc., auf die anderen Körper etwa je 0,1 Proc. kommen.

### Kämpferid, $C^{16}H^{12}O^6$ .

Das Kämpferid krystallisirt aus Weingeist in schwefelgelben flachen Nadeln, schmilzt bei  $221-222^{\circ}$  und ist stärker erhitzt zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist geschmacklos, fast unlöslich in Wasser, löslich in 43 Thln. kaltem ( $15^{\circ}$ ) absoluten Alkohol, in 400 Thln. kaltem 90proc. und nur wenig in verdünntem Weingeist, ferner in Aether und Eisessig, schwerlöslich in siedendem Benzol und Chloroform. In Alkalien und Ammoniakflüssigkeit löst es sich mit intensiv gelber, noch in sehr starker Verdünnung wahrnehmbarer Farbe, wenig in Natriumcarbonatlösung, ohne hierbei Kohlensäure auszutreiben. Von concentrirter Schwefelsäure wird es ebenfalls, besonders beim Erwärmen, mit gelber Farbe gelöst, nach einiger Zeit zeigt die Lösung ausgezeichnete blaue Fluorescenz. Rauchende Schwefelsäure in nicht zu grossem Ueberschusse löst es mit grüner Farbe, die auf Zusatz eines Ueberschusses von Säure in weinroth übergeht. Die alkoholische Lösung des Kämpferids wird durch Eisenchlorid olivengrün gefärbt, durch Bleiacetat gelb gefällt. Silberlösung und alkalische Kupferlösung werden durch das Kämpferid beim Erhitzen reducirt. Durch Kochen mit verdünnten Säuren wird es nicht verändert.

Das Kämpferid enthält 1 Mol. Krystallwasser, das bei  $130$  bis  $140^{\circ}$  entweicht. Fortgesetztes, bis zum beginnenden Schmelzen gesteigertes Erhitzen hatte keinen weiteren Gewichtsverlust zur Folge. Das zu den Wasserbestimmungen verwandte Präparat hatte längere Zeit über Schwefelsäure gestanden, wobei die lufttrockne Substanz keine Gewichtseinbusse erlitt. Darauf folgendes Trocknen bei der angegebenen Temperatur ergab folgende Resultate:

- |      |                         |               |                      |
|------|-------------------------|---------------|----------------------|
| I.   | 0,262 Substanz verloren | 0,0165 $H^2O$ | = 6,29 Proc.         |
| II.  | 0,2675                  | -             | 0,017 $H^2O$ = 6,35  |
| III. | 0,2605                  | -             | 0,0165 $H^2O$ = 6,33 |

Die Formel  $C^{16}H^{12}O^6 + H^2O$  verlangt 5,6 Proc. Krystallwasser. Bei der Elementaranalyse des derart getrockneten Kämpferids wurden folgende Ergebnisse erhalten:

I.	0,251	Substanz	gaben	0,587	CO <sup>2</sup>	und	0,098	H <sup>2</sup> O.
II.	0,319	-	-	0,7431	-	-	0,1215	-
III.	0,2472	-	-	0,575	-	-	0,0903	-
IV.	0,3145	-	-	0,7385	-	-	0,1197	-
V.	0,2287	-	-	0,533	-	-	0,0867	-

	Gefunden				Berechnet	
	I.	II.	III.	IV.	V.	für C <sup>16</sup> H <sup>10</sup> O <sup>6</sup>
C	63,74	63,51	63,39	64,04	63,53	64,0 Proc.
H	4,34	4,23	4,08	4,22	4,19	4,0 -

Aus den gefundenen Zahlen würden sich ebensogut auch die Formeln C<sup>21</sup>H<sup>16</sup>O<sup>8</sup> (verlangt 63,63 Proc. C, 4,04 Proc. H, 1½ Mol. Krystallwasser = 6,3 Proc.) und C<sup>13</sup>H<sup>10</sup>O<sup>5</sup> (verlangt 63,41 Proc. C, 4,06 Proc. H, 1 Mol. Krystallwasser = 6,81 Proc.) berechnen lassen. Den Beweis für die Richtigkeit der oben aufgestellten Formel lieferte die Zusammensetzung von Verbindungen, welche das Kämpferid mit Basen eingeht, sowie die Untersuchung einiger anderer gut charakterisirter Derivate.

Die Bleiverbindung, C<sup>16</sup>H<sup>10</sup>O<sup>6</sup>Pb, wurde durch heisse Fällung einer alkoholischen Kämpferidlösung mit einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat als amorpher orangegelber Niederschlag erhalten. Auch bei Anwendung eines Ueberschusses an Bleiacetat blieb die Flüssigkeit tief gelb gefärbt und die Fällung war keine vollständige, wahrscheinlich weil die hierbei freiwerdende Essigsäure sie zum Theil verhinderte. Nach dem Auswaschen des Niederschlages mit Alkohol wurde er zur Analyse bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet. Die Bleibestimmung geschah als Bleioxyd durch Einäschern, Schmelzen mit Ammonitrat und Glühen.

0,461 Substanz gaben 0,6418 CO<sup>2</sup> und 0,097 H<sup>2</sup>O.  
 0,3045 - - 0,133 PbO.

	Gefunden	Berechnet für C <sup>16</sup> H <sup>10</sup> O <sup>6</sup> Pb
C	37,96	38,01 Proc.
H	2,32	1,98 -
Pb	40,52	40,98 -

Die gefundenen Zahlen stimmen gut mit den berechneten Werthen überein. Wesentlich abweichend würde die Zusammensetzung der Bleiverbindung sein, wenn dem Kämpferid eine der

anderen, oben als möglich hingestellten Formeln zukäme. Es müsste enthalten:



Der Versuch lässt, wie ersichtlich, keinen Zweifel, dass für das Kämpferid die Formel  $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6$  als einfachster Ausdruck seiner Zusammensetzung anzunehmen ist.

Eine basische Bleiverbindung,  $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^6\text{Pb} + \text{PbO}$ , wurde durch Fällung einer alkoholischen Kämpferidlösung mit Bleiessig erhalten. Der amorphe orangegelbe Niederschlag nahm beim Auswaschen eine dunklere Farbe an und wurde beim Trocknen braun. Der Wassergehalt entwich erst vollständig bei  $150^\circ$  und es wurde die Verbindung daher behufs der Bleibestimmung zuvor bei dieser Temperatur getrocknet.

0,273 Substanz gaben 0,167 PbO.

Gefunden	Berechnet
Pb 56,77	56,86 Proc.

Die Barytverbindung,  $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6, \text{Ba}(\text{OH})^2$ , wurde auf Zusatz von Barytwasser zu einer alkoholischen Kämpferidlösung, besser durch Fällung einer mit Baryumacetat versetzten alkoholischen Kämpferidlösung mit Ammoniak als orangegelber Niederschlag erhalten. Die Verbindung erlitt beim Auswaschen und Trocknen Veränderung und wurde braun. Sie wurde bei  $120^\circ$  getrocknet und der Barytgehalt als Sulfat bestimmt (durch Einäschern, wiederholten Zusatz von Schwefelsäure, jedesmaliges Abrauchen und Glühen).

0,213 Substanz gaben 0,106  $\text{BaSO}^4$ .

Gefunden	Berechnet
Ba 29,2	für $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6, \text{Ba}(\text{OH})^2$ 29,08 Proc.

Die Kalkverbindungen, a)  $\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6, \text{Ca}(\text{OH})^2$ , durch Fällung der gemischten alkoholischen Lösungen von Kämpferid und Chlorcalcium mit überschüssigem Ammoniak als gelber, sehr bald dunkler werdender Niederschlag erhalten. b)  $(\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6)^2, \text{Ca}(\text{OH})^2$ , wurde ebenso, jedoch mit Vermeidung eines Ueberschusses von Ammoniak dargestellt. Auf vorsichtigen Zusatz eines oder weniger Tropfen Ammoniak zu der Kämpferid-Chlorcalciumlösung fiel die

Verbindung nach einigen Augenblicken als gelber Niederschlag aus. Sie wurde bei  $120^{\circ}$  getrocknet.

0,0612 Substanz gaben 0,0127  $\text{CaSO}_4$ .

Gefunden	Berechnet
Ca 6,04	für $(\text{C}^{16}\text{H}^{12}\text{O}^6)^2, \text{Ca}(\text{OH})^2$
	5,93 Proc.

Diacetylkämpferid,  $\text{C}^{16}\text{H}^{10}\text{O}^6(\text{C}^2\text{H}^3\text{O})^2$ . Die Fähigkeit des Kämpferids, mit Basen Verbindungen einzugehen, ohne den Charakter einer Säure zu besitzen, liess auf das Vorhandensein alkoholischer Hydroxylgruppen schliessen, deren Anzahl durch Acetyliren des Kämpferids zu bestimmen versucht wurde. Acetylchlorid wirkte auf das in Eisessig gelöste Kämpferid auch bei längerem Erhitzen nur langsam ein. Durch Ausfällen mit Wasser und Umkrystallisiren des Produktes aus Alkohol wurde ein bei etwa  $170^{\circ}$  schmelzender, in blassgelben Blättchen krystallisirender Körper erhalten, der sich mit verdünnter Kalilauge sofort gelb färbte, ein Zeichen, dass die Acetatbildung nicht vollkommen durchgeführt war.

Besser war der Erfolg bei Anwendung des Liebermann'schen Verfahrens. Das zuvor entwässerte Kämpferid wurde mit dem gleichen Gewicht wasserfreien Natriumacetates und einem Ueberschusse Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler gekocht. Das Kämpferid löste sich leicht und war, wie das Verschwinden der anfänglich gelben Farbe der Lösung erkennen liess, schon nach wenigen Minuten in die neue Verbindung übergeführt. Zur sicheren Vollendung der Reaction wurde noch eine Stunde gekocht, dann die noch heisse Flüssigkeit anfangs mit wenig Wasser und nach erfolgter Lösung des überschüssigen Essigsäureanhydrids mit mehr Wasser versetzt, wodurch das Acetylkämpferid ausgefällt wurde. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist wurde dasselbe gereinigt. Es krystallisirte in farblosen feinen Nadeln, war unlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist und schmolz bei  $188-189^{\circ}$ . Beim Uebergiessen mit kalter, verdünnter Kalilauge trat keine Gelbfärbung derselben ein, erst nach einiger Zeit färbte sie sich schwach. Zur Analyse wurde das Präparat bei  $120^{\circ}$  getrocknet, es erwies sich hierbei als wasserfrei, verlor auch bei vorsichtigem Schmelzen nicht an Gewicht.

0,2867 Substanz gaben 0,6537  $\text{Co}^2$  und 0,1137  $\text{H}^2\text{O}$ .

Gefunden	Berechnet	
	für $C^{16}H^{10}O^6(C^2H^3O)^2$	für $C^{16}H^9O^6(C^2H^3O)^3$
C 62,15	62,5	61,97 Proc.
H 4,39	4,16	4,22 -

Wegen der wenig differirenden procentischen Zusammensetzung des Diacetyl- und Triacetylderivates gewährte das Resultat der Elementaranalyse keinen sicheren Aufschluss darüber, welche dieser beiden Verbindungen vorlag. Versuche, die Verbindung zu verseifen und die Anzahl der Acetylgruppen sowie die Menge des regenerirten Kämpferids direct zu bestimmen, haben ebenfalls zu keinem entscheidenden Resultate geführt. Das Verfahren von Schiff, die Verbindung durch Kochen mit Magnesia zu zerlegen, war hier nicht anwendbar, weil das Kämpferid, wie Controlversuche lehrten, mit Magnesia eine, wenn auch schwerlösliche Verbindung eingeht. Da sich das Acetyl-Kämpferid durch Kochen mit Kalilauge anscheinend leicht spalten liess, wurde die Acetylbestimmung in der Weise auszuführen versucht, dass die Verbindung mit einer genügenden Menge Zehntelnormal-Kalilauge bei zu erfolgter Lösung gekocht wurde, dann die Flüssigkeit mit Zehntelnormal-Schwefelsäure genau neutralisirt und das hierdurch ausgefällte, regenerirte Kämpferid nach dem Auswaschen und Trocknen (bei  $130^{\circ}$ ) gewogen wurde. Auch nach dieser Methode war kein brauchbares Resultat zu erzielen, als Beispiel mögen die Details eines dieser Versuche mitgetheilt werden:

0,329 bei  $120^{\circ}$  getrocknete Substanz wurden mit 50 C.C. Zehntelnormal-Kalilauge gekocht. Zur Neutralisation waren erforderlich 28,3 C.C. Zehntelnormal-Schwefelsäure. 21,7 C.C. Kalilauge entsprechen 0,0933 Acetyl = 28,35 Proc. Kämpferid wurden 0,2225 = 67,62 Proc. erhalten.

Zwei weitere Versuche mit Präparaten anderer Darstellung lieferten nahezu dieselben Zahlen, dagegen ergibt die Rechnung:

für Diacetylkämpferid		für Triacetylkämpferid
Acetyl	22,39	30,28 Proc.
Kämpferid	78,12	70,42 „

Die erheblich differirenden, weder für das eine, noch für das andere stimmenden Resultate der Versuche lassen sich nur durch die Annahme erklären, dass das Acetylkämpferid beim Kochen mit Kalilauge eine tiefergehende, über die Verseifung hinausgreifende

Veränderung erleidet. Es scheint sich in dieser Beziehung anders zu verhalten, als das reine Kämpferid, das von verdünnter Kalilauge selbst bei längerem Kochen fast gar nicht angegriffen wird. Gestützt wird jene Annahme durch die Beobachtung, dass beim Kochen ein, allerdings nur schwacher, aromatischer Geruch (an Anisaldehyd erinnernd) auftrat.

Weitere, voraussichtlich ebenso erfolglose Versuche mit dem Acetylkämpferid unterblieben, da inzwischen die Analyse des Benzoylkämpferids zweifellos erwiesen hatte, dass das Kämpferid zwei durch Säureradikale leicht ersetzbare Wasserstoffatome, resp. zwei Hydroxylgruppen enthält. Mit grosser Wahrscheinlichkeit lässt sich aus diesem Befunde schliessen, dass auch in dem beschriebenen Acetate nur zwei Säurereste enthalten waren.

Dibenzoylkämpferid,  $C^{16}H^{10}O^6(C^7H^5O)^2$ . Zur Darstellung dieser Verbindung wurde entwässertes Kämpferid mit der dreifachen Menge Benzoësäureanhydrid zusammengeschmolzen und die Masse noch einige Minuten auf  $180^\circ$  erhitzt. Die erkaltete Schmelze wurde mit 90proc. Weingeist, in dem die gebildete Verbindung nur sehr wenig löslich war, ausgekocht und das Ungelöste aus einer Mischung von Benzol und absol. Alkohol umkrystallisirt. Es wurde dies in der Weise ausgeführt, dass das Benzoat in wenig heissem Benzol gelöst und dann soviel absol. Alkohol hinzugefügt wurde, als ohne eine Fällung zu erzeugen anging. Beim Erkalten krystallisirte der Benzoylkämpferid in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln aus, die bei  $185-186^\circ$  schmolzen und sich mit kalter Kalilauge nicht färbten. Der Schmelzpunkt blieb auch nach abermaligem Umkrystallisiren constant. Zur Analyse wurde die Substanz bei  $120^\circ$  getrocknet.

0,232 Substanz gaben 0,6003  $Co^2$  und 0,086  $H^2O$ .

Gefunden	Berechnet	
	für $C^{16}H^{10}O^6(C^7H^5O)^2$	für $C^{16}H^8O^6(C^7H^5O)^2$
C 70,56	70,86	72,86 Proc.
H 4,09	3,93	3,92 „

Aus diesen Zahlen ergibt sich das schon oben angegebene Resultat, dass im Kämpferid zwei Hydroxyle anzunehmen sind.

Dibromkämpferid,  $C^{16}H^{10}Br^2O^6$ . Auf Zutropfeln von 1 Th. Brom, mit Eisessig verdünnt, zu einer Lösung von 2 Th. Kämpferid in Eisessig schied sich das Bromid in gelben Nadeln aus. Es

wurde abfiltrirt und aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, schwerlöslich in siedendem und nur sehr wenig im kaltem Alkohol, leicht in Kalilauge. Sie scheint nicht ohne Zersetzung schmelzbar zu sein, unter Braunwerden erweicht sie bei etwa 224°.

0,1832 Substanz gaben 0,148 Ag Br.

Gefunden	Berechnet
	für $C^{10}H^{10}Br^2O^6$
Br 34,33	34,93 Proc.

Wird nach dem Eintröpfeln der angegebenen Menge Brom ein Ueberschuss desselben hinzugefügt, so lösen sich die anfangs abgeschiedenen Krystalle wieder auf. Durch Verdünnen mit Wasser wird das gebildete, höher bromirte Product in gelben Flocken ausgefällt. Es scheint wenig beständig, schon während des Trocknens bei gewöhnlicher Temperatur entweicht Brom. Von Weingeist wird es leicht gelöst.

In concentrirter Schwefelsäure ist das Kämpferid, wie schon erwähnt, löslich und wird aus der kalt bereiteten Lösung durch Zusatz von Wasser unverändert wieder gefällt. Erhitzt man es aber mit Schwefelsäure auf etwa 120°, so wird eine Sulfosäure gebildet. Nach dem Verdünnen mit dem gleichen bis doppelten Volum Wasser krystallisirt sie beim Erkalten der heissen Flüssigkeit in gelben Nadeln aus, die sich auf Zusatz von mehr Wasser leicht lösen. Sie theilt mit manchen anderen Sulfosäuren (z. B. Cymolsulfosäure) die Eigenschaft, in Schwefelsäure einer gewissen Verdünnung schwerer löslich zu sein, als in concentrirter Säure und in Wasser, lässt sich daher aus der wässerigen Lösung durch Schwefelsäure fällen.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam auf das in alkalischer Lösung befindliche Kämpferid wird letzteres in einen Farbstoff verwandelt, der beim Ansäuern in purpurrothen Flocken ausfällt. Das Product wird von Aether und Alkohol leicht aufgenommen, beim Verdunsten dieser Lösungen hinterbleibt es als ein schön rothes Harz, das nicht krystallisirt erhalten werden konnte.

Beim Erhitzen mit Salpetersäure von 1,18 spec. Gew. wurde das Kämpferid sehr lebhaft oxydirt und leicht gelöst. Es färbte sich hierbei anfangs roth und schwamm in Form harziger Tropfen in der Flüssigkeit, nach kurzer Zeit verschwanden diese und die



gelbrothe Farbe der Lösung ging in hellgelb über. Theilweise aus der heissen Flüssigkeit, vollständiger nach dem Erkalten, krystallisirte eine Säure in farblosen Nadeln aus, die sich bei näherer Untersuchung als identisch mit Anissäure erwies. Als zweites Hauptproduct der Oxydation war Oxalsäure nachzuweisen, zugleich war in geringerer Menge ein in Wasser löslicher gelber Körper entstanden. Mit dem Stiekoxyd entwich eine Spur Blausäure, die sich, nach dem Auffangen der entwickelten Gase in verdünnter Kalilauge, in bekannter Weise zu erkennen gab.

Die bei der Oxydation erhaltene Anissäure wurde durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in langen, zarten Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei  $179 - 180^{\circ}$  liegend gefunden wurde. Die Analyse ergab für die Formel  $C^8H^8O^3$  stimmende Zahlen.

0,2533 Substanz gaben 0,5817  $Co^2$  und 0,1235  $H^2O$ .

Gefunden	Berechnet für $C^8H^8O^3$
C 62,61	63,15 Proc.
H 5,4	5,25 „

Das Silbersalz, durch Fällung einer mit Ammoniak neutralisirten Lösung der Säure mit Silbernitrat als ein weisser käsiger Niederschlag erhalten, war in viel kochendem Wasser löslich und krystallisirte beim Erkalten dieser Lösung in kleinen Nadeln.

0,2262 Salz geben 0,0947 Ag.

Gefunden	Berechnet für $C^8H^7O^3 Ag$
Ag 41,86	41,69 Proc.

Das Aethyläther, durch Einleiten von Salzsäure in die alkoholische Lösung der Säure dargestellt, war eine farblose Flüssigkeit von Anisgeruch. Beim Schmelzen der Säure mit Aetzkali, Auflösen der Schmelze in verdünnter Schwefelsäure und Ausschütteln der sauren Flüssigkeit mit Aether wurde eine Säure vom Schmelzpunkt und den Eigenschaften der Paraoxybenzoësäure erhalten. Die zweifellose Identität der aus Kämpferid gewonnenen Säure mit Anissäure ergab sich endlich aus der sorgfältigen Vergleichung ihrer Eigenschaften und Reactionen mit denjenigen, welche aus Anisöl dargestellte Anissäure darbot. Hierbei wurde vollständige Uebereinstimmung constatirt.

Weder wässrige noch alkoholische Kalilauge wirken, selbst in concentrirtem Zustande und bei Siedhitze, merkbar auf das

Kämpferid ein, erst beim Schmelzen mit Aetzkali findet eine Reaction statt. Es scheinen hierbei Phloroglucin, Oxalsäure, Essigsäure, wahrscheinlich auch Paraoxybenzoësäure, gebildet zu werden. Auf eine nähere Untersuchung der entstandenen Schmelzproducte musste verzichtet werden, da der Versuch wegen Mangel an Material nur mit einer kleinen Menge Substanz angestellt werden konnte.

### Galangin, $C^{15}H^{10}O^5$ .

Das Galangin krystallisirt aus absolutem Alkohol in hellgelben flachen Säulen, oder bei schnellerer Abscheidung in schmalen sechsseitigen Tafeln, die  $\frac{1}{2}$  Mol. Krystallalkohol enthalten und an der Luft durch Verwittern bald trübe und undurchsichtig werden. In einer anderen Form wird das Galangin bei der Krystallisation aus verdünntem, 70—80proc. Weingeist erhalten, es bildet in diesem Falle gelblichweisse, seidenglänzende Nadeln, die 1 Mol. Krystallwasser enthalten. Bei  $214-215^{\circ}$  schmilzt es und ist vorsichtig stärker erhitzt zum Theil unzersetzt sublimirbar. Es ist geruch- und geschmacklos, fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, ferner bei  $15^{\circ}$  in 34 Theilen absolutem und in 68 Theil. 90proc. Alkohol (als  $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$  berechnet), schwer in heissem Benzol, nur wenig in siedendem Chloroform. In seinen Reactionen verhält es sich dem Kämpferid sehr ähnlich. Es wird gleichfalls von Alkalien mit intensiv gelber Farbe gelöst, nur in geringem Maasse und ohne Kohlensäure-Entwicklung von Natriumcarbonatlösung, theilt ferner mit dem Kämpferid die grüne Eisenchloridreaction, die Fällbarkeit durch Bleiacetat, sowie das Reducirungsvermögen für Silber- und alkalische Kupferlösung. Dagegen unterscheiden sich beide Körper durch ihr Verhalten gegen Schwefelsäure. Von reiner, concentrirter Schwefelsäure werden beide mit gelber Farbe aufgenommen, beim Kämpferid fluorescirt diese Lösung nach einiger Zeit, beim Galangin nicht; rauchende Schwefelsäure löst Kämpferid mit grüner, resp. roth werdender, Galangin mit sich nicht verändernder gelber Farbe auf. Das Galangin ist ebensowenig wie das Kämpferid glykosidischer Natur.

Das Krystallalkohol entweicht bei  $100-110^{\circ}$ . Zum Nachweis desselben wurden einige Gramm des Alkoholates in einem Destillirkölbchen getrocknet, wobei einige Tropfen einer die Jodoformreaction gebenden und an ihren übrigen Eigenschaften leicht

als Alkohol zu erkennenden Flüssigkeit aufgefangen wurden. Die Bestimmung des Alkoholgehaltes ergab folgende Resultate:

I. 0,4652 Substanz verloren 0,037 Alkohol.			
II. 0,4337 - - - 0,033 -			
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C^{15}H^{10}O^5 + \frac{1}{2} C^2H^6O$
$C^2H^6O$	7,95	7,6	7,81 Proc.

Das zu dem zweiten Versuche verwandte Präparat zeigte an den Rändern der Krystalle bereits beginnende Verwitterung.

Das Galanginhydrat verliert sein Krystallwasser bei 130 bis 140°. Hierbei wurden folgende Zahlen gefunden:

I. 0,2797 Substanz verloren 0,018 $H^2O$ .			
II. 0,2417 - - - 0,0155 -			
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C^{15}H^{10}O^5 + H^2O$
$H^2O$	6,43	6,42	6,25 Proc.

Bei der Elementaranalyse des getrockneten, wasser- und alkoholfreien Galangins wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,34 Substanz gaben 0,828 $CO^2$ und 0,1175 $H^2O$ .			
II. 0,3295 - - - 0,8018 - - - 0,1143 -			
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C^{15}H^{10}O^5$
C	66,41	66,34	66,66 Proc.
H	3,82	3,85	3,7 -

Mit Basen bildet das Galangin Verbindungen, welche denen des Kämpferids sehr ähnlich sind und auf die gleiche Weise wie jene erhalten werden können. Da sie weiter kein Interesse gewähren, ist von einer näheren Untersuchung Abstand genommen und nur die Bleiverbindung, welche hierzu am geeignetsten erschien zur Controle der berechneten Formel des Galangins der Analyse unterworfen.

Bleiverbindung,  $C^{15}H^8O^6Pb$ . Beim Zutropfeln einer alkoholischen Lösung von neutralem Bleiacetat zu einer Lösung von Galangin in Alkohol entsteht, wenn beide Flüssigkeiten kalt sind, anfänglich keine Fällung, oder die entstehende verschwindet beim Umschütteln. Nach einiger Zeit trübt sich die Flüssigkeit und es setzt sich ein Niederschlag von hellgelber Farbe ab. Wendet man einen Ueberschuss der Bleilösung an, so entsteht eine

bleibende Fällung von orangegelber Farbe, nebenbei scheidet sich allmählich aber auch die eben erwähnte, hellgelbe (wahrscheinlich bleiärmere) Verbindung ab. Wird dagegen heiss gefällt, so entsteht sofort ein orangegelber Niederschlag und die Bildung jener anderen Verbindung wird vermieden. Mit Rücksicht auf diese Beobachtungen wurde das Bleisalz durch heisse Fällung dargestellt, der Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und zur Analyse bei  $130-140^{\circ}$  getrocknet. Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Blei, die Bleibestimmung in der früher angegebenen Weise als Bleioxyd.

0,572 Substanz gaben  $0,7888 \text{ CO}^2$  und  $0,103 \text{ H}^2\text{O}$ .  
 0,288 - - -  $0,1345 \text{ PbO}$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}^{15} \text{H}^8 \text{O}^5 \text{Pb}$
C	37,6	37,89 Proc.
H	1,99	1,69 -
Pb	43,33	43,57 -

Triacetylgalangin,  $\text{C}^{15} \text{H}^7 \text{O}^5 (\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O})^3$ , war leicht durch Kochen gleicher Theile getrockneten Galangins und wasserfreien Natriumacetates mit einem Ueberschusse von Essigsäureanhydrid zu erhalten. Das durch Zusatz von Wasser ausgefällte Acetylgalangin wurde nach dem Auswaschen und vollständigen Trocknen mehrere Male aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Weniger gut krystallisirte es aus wasserhaltigem Weingeist, meist schied es sich aus einer solchen Lösung in öligen Tropfen aus, welche erst allmählich erstarrten. Die Verbindung krystallisirt in farblosen Nadeln, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und schmilzt bei  $140-142^{\circ}$ . Kalte, verdünnte Kalilauge ist ohne Einwirkung, erst nach längerer Zeit, schneller beim Erwärmen, tritt Gelbfärbung ein. Die Analyse der bei  $110^{\circ}$  getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

I. 0,2812 Substanz gaben  $0,656 \text{ CO}^2$  und  $0,1085 \text{ H}^2\text{O}$ .  
 II. 0,3215 - - -  $0,7505$  - -  $0,1225$  -

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $\text{C}^{15} \text{H}^8 \text{O}^5 (\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O})^2$	für $\text{C}^{15} \text{H}^7 \text{O}^5 (\text{C}^2 \text{H}^3 \text{O})^3$
C	63,62	63,66	64,4	63,63 Proc.
H	4,26	4,23	3,95	4,04 -

Wie vorstehende Zusammenstellung zeigt, stimmen die gefundenen Zahlen scharf für ein Triacetylderivat. Zweifellos noch als diese liess der Versuch, die Anzahl der eingetretenen Acetylgruppen direct zu bestimmen, erkennen, dass ein Triacetat vorlag und dass im Galangin demnach drei durch Säureradikale ersetzbare Wasserstoffatome, resp. drei Hydroxylgruppen enthalten sind.

0,391 Substanz wurden mit 50 C.C. Zehntelnormal-Kalilauge bis zur völligen Lösung gekocht, dann ward die tiefgelbe Flüssigkeit mit Zehntelnormal-Schwefelsäure genau neutralisirt und hierdurch das regenerirte Galangin ausgefällt. Die eintretende Entfärbung der Flüssigkeit beim Verschwinden der alkalischen Reaction liess, unter Zuhülfenahme der Prüfung mit Lackmuspapier, den Neutralisationspunkt scharf erkennen. Verbraucht wurden 20,8 C.C. Schwefelsäure. 29,2 C.C. Kalilauge waren demnach durch Essigsäure gesättigt, 0,1255 Acetyl entsprechend. Das gefällte Galangin, bei 140° getrocknet, wog 0,259.

Gefunden	Berechnet	
	für 2 Acetyle	für 3 Acetyle
Acetyl 32,11	24,29	32,57 Proc.
Galangin 66,24	76,27	68,18 -

Das wiedergewonnene Galangin besass den unveränderten Schmelzpunkt der reinen Substanz (214—215°), wurde aber in etwas geringerer Menge erhalten, als die Rechnung verlangt. Die Differenz ist indessen nicht so erheblich, dass Zweifel an der Richtigkeit des aus dem Resultate gezogenen Schlusses obwalten konnten.

Von der Untersuchung des Benzoylgalangins wurde Abstand genommen, da dasselbe schlecht krystallisirte und das Aeussere des erhaltenen Productes nicht die erforderliche Reinheit und Einheitlichkeit gewährleistete.

Dibromgalangin,  $C^{15}H^8Br^2O^5$ , wurde durch Zutropfeln von 1 Thl. Brom zu einer Lösung von 2 Thln. Galangin in Eisessig erhalten. Das Bromid schied sich in gelben Nadeln aus, die aus siedendem Weingeist umkrystallirt wurden. Die Verbindung ist in Wasser unlöslich, sehr schwer löslich in Weingeist und scheint nicht unzersetzt schmelzbar zu sein. Von Kalilauge wird sie leicht gelöst.

0,383 Substanz gaben 0,331 AgBr.

	Gefunden	Berechnet für $C^{15}H^8Br^2O^5$ .
Br	36,76	37,38 Proc.

Ganz analog dem Kämpferid bildet auch das Galangin ein leichter lösliches, höher bromirtes Product.

Durch Einwirkung von Natriumamalgam entsteht aus dem Galangin ebenfalls ein rother, in Alkalien löslicher und durch Säuren fällbarer, anscheinend unkrystallisirbarer Farbstoff.

Von Salpetersäure (1,18 spec. Gew.) wird das Galangin, ebenso wie das Kämpferid, beim Erwärmen leicht oxydirt und gelöst. Die anfänglich rothe Flüssigkeit wurde bei fortgesetztem Erhitzen und schliesslichem Kochen heller und hatte nach dem Aufhören der Stickoxydentwicklung eine blassgelbe Farbe angenommen. Beim Erkalten der Lösung schied sich eine Säure aus, deren Identität mit Benzoësäure festgestellt wurde, neben derselben wurde Oxalsäure nachgewiesen und eine gelbe Substanz in sehr geringer Menge.

Beim Schmelzen mit Aetzkali wird das Galangin schwieriger und erst bei höherer Temperatur angegriffen, als das Kämpferid. Als hierbei entstandene Producte wurden Benzoësäure und Oxalsäure bestimmt nachgewiesen, nicht ganz sicher Essigsäure, zweifelhaft blieb die Natur eines phenolartigen Körpers. Da zu dem Schmelzversuch nur eine geringe Menge Substanz verwandt werden konnte, war eine nähere Untersuchung des letztgenannten Körpers nicht ausführbar.

### Alpinin.

Das Alpinin, in gelben Nadeln krystallisirend, gleicht in seinen Eigenschaften und Reactionen, abgesehen von dem niedrigeren Schmelzpunkte ( $172-174^{\circ}$ ) und der leichteren Löslichkeit, durch aus dem Kämpferid und verhält sich namentlich gegen concentrirte und rauchende Schwefelsäure ganz wie dieses. Es enthält ebenfalls 1 Mol. Krystallwasser, das bei  $130-140^{\circ}$  entweicht, und scheint ebenso wie das Galangin, obwohl weniger leicht, auch alkoholhaltig krystallisiren zu können, in diesem Falle vierseitige Blättchen bildend.

Die Analyse der getrockneten Substanz gab folgende, am besten zu der Formel  $C^{17}H^{12}O^6$  stimmende Zahlen.

I. 0,3248 Substanz gaben 0,7797 CO <sup>2</sup> und 0,1195 H <sup>2</sup> O.			
II. 0,311 - - 0,7466 - - 0,1112 -			
	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C <sup>17</sup> H <sup>12</sup> O <sup>6</sup> .
C	65,45	65,46	65,38 Proc.
H	4,06	3,95	3,84 -

Es muss dahin gestellt bleiben, ob diese Formel die richtige ist, da eine Controlirung derselben durch die Untersuchung von Verbindungen des Alpinins wegen Mangel von ausreichendem Material nicht auszuführen war.

Den beschriebenen Farbstoffen schliesst sich ferner, hinsichtlich des gleichen Verhaltens gegen Kalilauge, Eisenchlorid etc., der schwerlösliche Körper an, welcher bei der Darstellung des Kämpferids erwähnt wurde. Er kann aus Alkohol, in dem er wie in Aether äusserst schwer löslich ist, in gelblichen vierseitigen Blättchen krystallisirt erhalten werden. Gegen 260° beginnt unter Braunwerden und anscheinender Zersetzung theilweise Schmelzung.

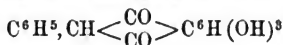
In ihren Eigenschaften und Reactionen haben die im vorhergehenden besprochenen, farbstoffartigen Bestandtheile der Galangawurzel sehr viel Aehnlichkeit mit manchen anderen, natürlich vorkommenden oder aus Glykosiden darstellbaren gelben Farbstoffen, von denen namentlich das Quercetin, Rhamnetin, Morin und Gentisin hervorzuheben sind. Schon Brandes (l. c.) macht auf die Aehnlichkeit seines Kämpferids mit dem letztgenannten Körper aufmerksam und fügt hinzu, dass es an der medicinischen Wirkung der Droge keinen Antheil habe. Dagegen scheinen die Curcumafarbstoffe,<sup>1</sup> obwohl einer der *Alpinia* systematisch nahe stehenden Pflanze entstammend, nicht hierher zu gehören, sondern sich den Anthracenabkömmlingen (wie Chrysophansäure, Emodin, Frangulinsäure) anzuschliessen.

Ueber die muthmaassliche Constitution der Galangafarbstoffe und die Beziehungen, in denen sie zu einander stehen, lässt sich

---

1) Die in der Literatur sich findenden Angaben über die procentische Zusammensetzung und den Schmelzpunkt des Curcumins weisen so erhebliche Differenzen auf, dass sich die Vermuthung aufdrängt, es möchten in der Curcumawurzel ebenfalls mehrere, unter sich sehr ähnliche und von einander schwer trennbare Farbstoffe enthalten sein. Vergl. Jackson, Ber. d. chem. Ges. XIV, 485.

aus den bis jetzt angestellten Versuchen, streng genommen, noch nicht viel schliessen. Doch haben sich hierbei einige bemerkenswerthe Thatsachen ergeben, an welche sich weitere Folgerungen knüpfen lassen. Bei der Oxydation mit Salpetersäure liefert das Kämpferid,  $C^{16}H^{12}O^6$ , Anissäure, während das Galangin,  $C^{15}H^{10}O^5$ , Benzoësäure giebt, daneben entsteht in beiden Fällen Oxalsäure. Vergleicht man die empirischen Formeln der beiden Körper miteinander, so ergibt sich eben dieselbe Zusammensetzungsdifferenz, welche die Anissäure und Benzoësäure aufweisen; das Kämpferid enthält demnach eine Methoxylgruppe ( $OCH^3$ ) an Stelle eines Wasserstoffatoms im Galangin. Ferner hat die Untersuchung ergeben, dass im Kämpferid zwei, im Galangin drei Hydroxylgruppen enthalten sind, welche den Charakter von Phenolhydroxylen tragen, und dass auch beim Schmelzen mit Aetzkali phenolartige Körper, deren nähere Charakterisirung allerdings noch aussteht, gebildet werden. Neben den Gruppen  $C^6H^5$ ,  $C-$  resp.  $C^6H^4$ ,  $OCH^3$ ,  $C-$ , aus denen die genannten aromatischen Säuren entstehen, enthalten die beiden Körper daher wahrscheinlich zugleich Phenolreste, welche in irgend einer Weise mit jenen verknüpft sind. Die Anwesenheit von drei Hydroxylgruppen im Galangin macht für dieses wenigstens eine esterartige Bindung, wie sie bei einer Anzahl ähnlicher Naturproducte nachgewiesen ist, wenig wahrscheinlich und lässt eher eine ketonartige Bindung als möglich erscheinen. Wenn diese Auffassung richtig ist, würde das Galangin zu den von mehrwerthigen Phenolen sich ableitenden Oxyketonen gehören und seine Zusammensetzung könnte vielleicht der Formel



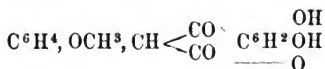
entsprechen. Zu diesen Verbindungen gehört nach den Untersuchungen von Hlasiwetz<sup>1</sup> auch das ähnliche Gentisin; als weitere Beispiele derart constituirter Ketone sind die von Doebner<sup>2</sup> durch Einwirkung von Benzoychlorid auf Resorcin und Hydrochinon erhaltenen Körper zu nennen.

Die Constitution des Kämpferids, in dem nur zwei Hydroxylgruppen nachgewiesen wurden, kann möglicherweise durch die Formel

1) Ann. Ch. Pharm. 180, 347.

2) Ber. d. d. chem. Ges. XI, 2268; XII, 661.





ausgedrückt werden, aus der die nahe Beziehung dieses Körpers zum Galangin hervorgehen würde.

Es muss späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben, die hier berührten Fragen zu lösen und zu prüfen, ob die vorläufig und nur als möglich aufgestellten Constitutionsformeln berechtigt sind oder auf irrigen Vorstellungen beruhen. Ebenso, wie die Erreichung dieses Zieles, darf von künftigen Untersuchungen auch weitere Aufklärung über die anderen, nur in geringer Menge erhaltenen und in der vorliegenden Mittheilung daher nur flüchtig berührten Farbstoffe erwartet werden, wenn es gelingt, die im Wege stehende Hauptschwierigkeit, in der Beschaffung einer ausreichenden Menge Material liegend, zu überwinden.

## Magnesia alba.

Von K. Kraut.

Unter dem Titel „Beiträge zur Kenntniss der Carbonate des Magnesiums“ hat H. Beckurts vor Kurzem in diesem Archiv <sup>1</sup> eine Abhandlung veröffentlicht, welche von der fabrikmässigen Darstellung der Magnesia alba, der Zusammensetzung der neutralen kohlen-sauren Magnesia und der durch Zersetzung dieser Verbindung entstehenden Magnesia alba handelt. Da ich mich vor einigen Jahren, gelegentlich der Bearbeitung des Kapitels Magnesium für mein Handbuch der anorganischen Chemie mit demselben Gegenstande beschäftigt habe und zu anderen Resultaten wie Beckurts gelangt bin, so nehme ich Anlass, die streitigen Punkte hier zu erörtern.

Ich bedaure zunächst, dass Beckurts sich mit den über die kohlen-sauren Salze der Magnesia publicirten Untersuchungen nicht oder nicht genügend bekannt gemacht hat. Hätte er die ausgedehnten Arbeiten von Nörsgaard, von Marignac, die von mir gegebene Notiz u. A. im Original oder in meiner Bearbeitung <sup>2</sup> gelesen,

1) Archiv (3) 18, 429; 19, 13.

2) Gmelin-Kraut, Handbuch II, 1, 432 u. f.

er würde schwerlich so seltsame Angaben gemacht haben, wie sie sich in seiner Abhandlung finden. So bezweifelt Beckurts die Existenz der vierfach- und fünffach-gewässerten neutralen kohlen-sauren Magnesia. Das erstere Salz ist aber von Marignac gemessen und analysirt, das letztere haben Fritzsche, Nörsgaard und Jörgensen in Händen gehabt und die Angaben der beiden letztgenannten Chemiker lehren, wie man es leicht und sicher darstellt. Nörsgaard erhielt das Salz in zwei verschiedenen Formen, mit wesentlich verschiedenen Eigenschaften, Brooke hat es gemessen, Fritzsche analysirt und der Formel entsprechende Mengen von Magnesia, Kohlensäure und Wasser gefunden. Von letzterem Bestandtheil 50,91 Proc., während es nach Beckurts als dreifach-gewässertes Salz nur 39,13 Proc. Wasser enthalten dürfte!<sup>1</sup>

Von der dreifach-gewässerten neutralen kohlen-sauren Magnesia giebt Beckurts an, sie solle „nach älteren Angaben bei 100° 2 Mol. Krystallwasser ohne weitere Zersetzung verlieren.“ Er acceptirt damit eine Angabe von H. Rose, von der ich bereits (Gmelin II, 1, 438) gezeigt habe, dass sie auf einem Rechenfehler beruht, H. Rose<sup>2</sup> fand vor dem Trocknen auf 100 Th. MgO 103,5 CO<sup>2</sup> (Rechn. 100 : 110), nach dem Trocknen bei 100° beide Bestandtheile in dem Verhältniss von 100 : 99,36; die Richtigkeit seiner Bestimmungen vorausgesetzt, waren also auf 100 MgO 4,14 CO<sup>2</sup> fortgegangen. Der Gewichtsverlust bei 100° betrug bei Rose 15,27 Proc., also keineswegs 2 Mol. Wasser (Rechn. 26,08), selbst wenn man den ganzen Verlust als Wasser in Rechnung bringt. Beckurts selbst findet, dass dreifach-gewässerte kohlen-

1) Nach Nörsgaard's Weise wurde in eine auf 0° abgekühlte Lösung von schwefelsaurer Magnesia, 246 g oder 1 Mol. MgSO<sup>4</sup>, 7H<sup>2</sup>O im l haltend, eine gleichfalls abgekühlte Lösung von kohlen-saurem Natron eingetropft, so lange der entstehende Niederschlag sich beim Umschütteln wieder löste, wozu etwa  $\frac{1}{3}$  Mol. kohlen-saures Natron auf 1 Mol. Bittersalz erforderlich war. Die nach mehrtägigem Stehen bei Winterkälte im Freien abgeschiedenen Krystalle hielten

	Gepresst.		Fuhse.
MgO	40	22,99	23,02
CO <sup>2</sup>	44	25,29	24,95
5H <sup>2</sup> O	90	51,72	52,16
MgO <sup>2</sup> CO, 5H <sup>2</sup> O	174	100,00	100,53
MgO : CO <sup>2</sup> = 100	:	110	108,38

2) Pogg. 83, 443.

saure Magnesia bei 100° zwischen 11,3 und 13,8 Proc. wechselnde Mengen Wasser verliert und ermittelt durch einen Versuch, dass das Salz nach dem Trocknen noch 31,7 Proc. vom lufttrocknen Salz an Kohlensäure enthält. Diese Bestimmung gestattet gar keinen Schluss, da das Verhältniss von  $\text{MgO} : \text{CO}^2$  weder vor noch nach dem Trocknen festgestellt ist. Da ausserdem in seiner Analyse des bei 0 bis 15° dargestellten dreifach-gewässerten Salzes dieses Verhältniss von 100 : 101,3 bis 100 : 107,1 (Rechnung  $\text{MgO} : \text{CO}^2 = 100 : 110$ ) wechselt, so habe ich für nöthig erachtet, das Verhalten dieses Salzes in trockner Luft von gewöhnlicher Temperatur und von 100° nochmals zu untersuchen.

A. Krystallisirte kohlensaure Magnesia, durch Erwärmen des wässrigen zweifach-kohlensauren Salzes auf etwa 50° gewonnen, hielt:

neben Schwefelsäure			Analysirt von Fuhse.		
			6 Tage mehrere Wochen.		
			a.	b.	c.
MgO	40	28,99	29,55	29,62	31,33
CO <sup>2</sup>	44	31,88	31,55	31,34	31,91
3H <sup>2</sup> O	54	39,13	38,88	38,44	36,66
Mg.O <sup>2</sup> .CO, 3H <sup>2</sup> O	138	100,00	99,94	99,40	99,90
MgO : CO <sup>2</sup> = 100 : 110			106,8	105,8	101,85

c war eine mehrere Jahre altes Sammlungspräparat, vor der Analyse mehrere Wochen neben Schwefelsäure getrocknet. — Hiernach scheint es, als ob das Salz in trockner Luft sehr langsam kleine Mengen Wasser und Kohlensäure verliere.

B. Aus überschüssiger schwefelsaurer Magnesia und kohlensaurem Natron in der Kälte bereitete Krystalle wurden 36 Stunden einem trocknen Luftstrom von Zimmerwärme ausgesetzt und hielten dann, nachdem das Gewicht in den letzten 30 Stunden constant geblieben war,

MgO 29,12; CO<sup>2</sup> 31,40; H<sup>2</sup>O 39,70; Summe 100,22. Verhältniss von  $\text{MgO} : \text{CO}^2 = 100 : 107,83$ .

Ein Entweichen von Kohlensäure konnte im vorgelegten Kalkwasser nicht wahrgenommen werden. In der That kommt das Verhältniss von  $\text{MgO} : \text{CO}^2$  dem Mittel von 100 : 106,4, welches die älteren Analysen verschiedener Chemiker<sup>1</sup> ergeben haben, sehr nahe.

C. Krystalle derselben Darstellung wurden bei 100° im Wasserbade 50 Stunden im trocknen Luftstrome getrocknet. Sie erlangten hierbei noch kein constantes Gewicht, aber hatten in den letzten 17 Stunden nur wenige Milligramm (0,7 Proc.) an Gewicht verloren. Nach Abrechnung des hygroskopischen, im trocknen Luftstrome von gewöhnlicher Temperatur fortgehenden Wassers betrug der Verlust 19,84 Proc.,  $1\frac{1}{2}$  Mol. Wasser entsprechend (Rechn. 19,56). Kohlensäure war durch das vorgelegte Kalkwasser nicht angezeigt. Das getrocknete Salz hielt

	bei 100°.		Fuhse.
2MgO	80	36,04	37,00
2CO <sup>2</sup>	88	39,64	39,89
3H <sup>2</sup> O	54	24,32	23,64
2Mg.O <sup>2</sup> .CO, 3H <sup>2</sup> O	222	100,00	100,54
MgO : CO <sup>2</sup> = 100	:	110	107,81

Dreifach-gewässerte kohlensaure Magnesia verliert also durch Trocknen bei 100° im Luftstrom die Hälfte ihres Wassers, aber durchaus keine Kohlensäure.

Die Zusammensetzung der Magnesia alba ist nach Beckurts, wenn dieses Präparat aus zweifach-kohlensaurer Magnesia durch Kochen mit Wasser im Laboratorium oder in Fabriken dargestellt ist, durch die Formel  $5\text{MgCO}_3$ ,  $2\text{Mg(OH)}_2$ ,  $7\text{H}_2\text{O}$  oder dualistisch  $7\text{MgO}$ ,  $5\text{CO}_2$ ,  $8\text{H}_2\text{O}$  ausdrückbar. Für die durch Doppelzersetzung dargestellte Magnesia alba giebt er dagegen die Formel  $4\text{MgO}$ ,  $3\text{CO}_2$ ,  $5\text{H}_2\text{O}$ , für das Zersetzungsproduct, welches neutrale kohlensaure Magnesia beim Kochen mit Wasser liefert, die Formel  $4\text{MgO}$ ,  $3\text{CO}_2$ ,  $6\text{H}_2\text{O}$ . Die von anderen Chemikern, auch von mir angenommene Formel  $5\text{MgO}$ ,  $4\text{CO}_2$  mit 5 oder  $7\text{H}_2\text{O}$  erwähnt Beckurts nur als eine für Rose's Präparate zulässige.

Die aufgeworfene Frage ist leicht zu entscheiden, sie lautet einfach: Halten die Niederschläge auf

100 Th. MgO 88 CO<sup>2</sup>, dem Verhältniss  $5\text{MgO} : 4\text{CO}_2$ ,  
oder auf

100 Th. MgO 82,5 CO<sup>2</sup>, dem Verhältniss  $4\text{MgO} : 3\text{CO}_2$ ,  
oder auf

1) Gmelin-Kraut II, 1, 438.

100 Th.  $\text{MgO}$  78,51  $\text{CO}^2$ , dem Verhältniss 7  $\text{MgO}$  : 5  $\text{CO}^2$  entsprechend?

Von den älteren Analysen ergaben unter den hierhergehörigen auf 100  $\text{MgO}$  die von Berzelius (Gmelin II, 1,434)

	3.	4.	5.
$\text{CO}^2$	84,49	80,08	89,01

die von H. Rose

	6.	7.	8.	9.	10.	11.
$\text{CO}^2$	88,88	85,02	89,19	84,42	85,95	82,83

Alle diese Analysen beziehen sich auf Magnesia alba, die durch Doppelzersetzung von Magnesiasalzen mit kohlensauren Alkalien erhalten ist, und zwar Analyse 4 auf ein sehr anhaltend mit Wasser ausgekochtes Product. Ausserdem waren 6 bis 11 bei 100° getrocknet. Da hierbei bereits ein geringer Verlust an Kohlensäure eintritt (vergl. unten), so verdient die Formel 5  $\text{MgO}$ , 4  $\text{CO}^2$ ,  $x\text{H}^2\text{O}$  vor der einzigen ausserdem möglichen 4  $\text{MgO}$ , 3  $\text{CO}^2$ ,  $x\text{H}^2\text{O}$  den Vorzug; die von Beckurts ist ganz unhaltbar.

Aus dem Bicarconat durch Kochen gefällte Magnesia alba ist zuerst von Fritzsche untersucht, welcher in derselben  $\text{MgO}$  :  $\text{CO}^2$  wie 100 : 84,91 fand. Die in meinem Laboratorium von Szuman und Steffens ausgeführten, Gmelin II, 1, 435 und in diesem Archiv [(3) 17, 96] wiedergegebenen Analysen ergaben auf 100  $\text{MgO}$

	1.	2.	3.	4.	5.
$\text{CO}^2$	87,3	90,4	85,96	90,86	91,11.

Hier ist also die Formel 7  $\text{MgO}$ , 5  $\text{CO}^2$ ,  $x\text{H}^2\text{O}$  ebenfalls ausgeschlossen. Wenn Beckurts nun trotzdem in den in gleicher Weise dargestellten Präparaten auf 100  $\text{MgO}$  zwischen 78,55 und 82,3  $\text{CO}^2$  fand, so kann das entweder darin seinen Grund haben, dass er bei 80 bis 100° trocknete, oder dass seine Präparate anders behandelt, z. B. lange mit Wasser ausgekocht waren, oder darin, dass seine Bestimmungen fehlerhaft ausgefallen sind.

Um hierüber ein Urtheil zu gewinnen, habe ich dieselben Präparate, auf welche sich die Analysen meines Handbuchs d und e von Steffens beziehen, und einige neu dargestellte nochmals untersucht.

Magnesia alba, durch Kochen von wässriger zweifach kohlensaurer Magnesia erhalten, an der Luft getrocknet und mehrere Jahre im lose verschlossenen Glase aufbewahrt, enthielt

	(d)		Steffens. früher	F. Meyer. später	
				a.	b.
5 MgO	200	39,84	40,38	40,78	42,92
4 CO <sup>2</sup>	176	35,05	36,69	36,89	36,98
7 H <sup>2</sup> O	126	25,11	23,43	22,65	20,49
5 MgO, 4 CO <sup>2</sup> , 7 H <sup>2</sup> O	502	100,00	100,50	100,32	100,39
MgO : CO <sup>2</sup> = 100 :		88	90,86	90,46	86,16

Bei 100° im Luftstrom bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, verlor dieses Präparat 4,74 Proc. an Gewicht und zeigte dann die unter b angegebene Zusammensetzung.

Magnesia alba, durch Einleiten von Wasserdampf aus wässriger zweifach-kohlensaurer Magnesia gefällt, übrigens wie die vorige behandelt, enthielt:

	(e)		Steffens. früher	F. Meyer. später		
				a.	b.	c.
5 MgO	200	39,84	40,05	40,52	42,45	42,67
4 CO <sup>2</sup>	176	35,05	36,49	35,90	36,82	36,90
7 H <sup>2</sup> O	126	25,11	23,89	23,99	20,78	
5 MgO, 4 CO <sup>2</sup> , 7 H <sup>2</sup> O	502	100,00	100,43	100,41	100,05	
MgO : CO <sup>2</sup> = 100 :		88	91,11	88,59	86,73	86,48

Bei 100° im Luftstrom bis zur Gewichtsconstanz getrocknet, verlor diese Magnesia alba 5,1 Proc. an Gewicht und zeigte dann die unter b und c angegebene Zusammensetzung.

Eine Controle für die Richtigkeit der Analysen ergibt folgende Betrachtung.

(d) verlor beim Trocknen 4,74 Proc., also müssen 95,26 Th. des Rückstandes ebensoviel Magnesia halten, wie 100 Th. vor dem Trocknen:

$$95,26 : 100 = 40,78 : 42,81 \text{ (gefunden 42,92);}$$

(e) verlor 5,1 Proc., daher entsprechen 94,9 Th. Rückstand 100 Th. vor dem Trocknen:

$$94,9 : 100 = 40,52 : 42,69 \text{ (gefunden 42,56 Mittel).}$$

In (d) waren vor dem Trocknen vorhanden

40,78 MgO auf 36,89 CO <sup>2</sup> oder auf 42,92 MgO	38,82 CO <sup>2</sup>
Gefunden nach dem Trocknen	36,98 -

An Kohlensäure entwichen bei 100° 1,84

In (e) waren vor dem Trocknen

40,52 MgO auf 35,90 CO<sup>2</sup> oder auf 42,56 MgO 37,71 CO<sup>2</sup>

Gefunden nach dem Trocknen 36,86 -

Verlust an Kohlensäure bei 100° 0,85

Ferner ergab eine aus zweifach-kohlensaurer Magnesia durch Kochen neuerdings dargestellte Magnesia alba im nicht ausgewaschenen Zustande die unter a, und wenn das Kochen 15 Minuten lang fortgesetzt war, die unter b angegebenen Zahlen. Die gleiche Zusammensetzung zeigte eine Magnesia alba (c), welche ich durch die Güte des Herrn Dr. Andreae aus der chemischen Fabrik des Herrn Rhodius in Burgbrohl erhielt und welche dort aus dem Bicarbonat dargestellt wird, endlich der Niederschlag (d und e), welcher sich beim Erhitzen einer Mischung von wässriger schwefelsaurer Magnesia und käuflichem kohlensauren Ammoniak abscheidet, und zwar sowohl wenn 96 (d), wie auch wenn 200 Thle. käufliches kohlensaures Ammoniak (e) auf 100 Th. MgSO<sup>4</sup>, 7 H<sup>2</sup>O angewandt waren.

Lufttrocken			Analysirt von Fuhse.				
oder neben Schwefelsäure.			a.	b.	c.	d.	e.
5 MgO	200	39,84	39,74	40,62	40,13	39,68	38,77
4 CO <sup>2</sup>	176	35,05	35,14	35,11	35,31	34,90	35,46
7 H <sup>2</sup> O	126	25,11	24,55	24,35	24,82	25,38	24,79
5 MgO, 4 CO <sup>2</sup> , 7 H <sup>2</sup> O	502	100,00	99,43	100,08	100,26	99,96	99,02
MgO : CO <sup>2</sup> = 100 : 88			88,45	86,43	87,98	87,70	91,46

c war 12 Tage neben Schwefelsäure getrocknet.

Einige Gramm einer genau wie a dargestellten Magnesia alba wurden vor dem Trocknen 10 Mal jedes Mal mit 0,5 l Wasser ausgekocht, wobei das Entweichen von Kohlensäure durch vorgelegtes Barytwasser nachgewiesen wurde.

Lufttrocken.		Fuhse.	
4 MgO	160	40,00	39,50
3 CO <sup>2</sup>	132	33,00	33,36
6 H <sup>2</sup> O	108	27,00	27,71
4 MgO, 3 CO <sup>2</sup> , 6 H <sup>2</sup> O	400	100,00	100,57
MgO : CO <sup>2</sup> = 100 :		82,50	84,45

Aus allen diesen Analysen ergibt sich unwiderleglich, dass die Magnesia alba und zwar sowohl die durch Doppelzersetzung, wie die aus dem Bicarbonat dargestellte auf 5 Mol. MgO 4 Mol.

CO<sup>2</sup> hält. Sie verliert bei 100° mit dem Wasser etwas Kohlensäure, ohne dass der Rückstand eine einfache Formel zeigt; durch anhaltendes Kochen mit wiederholt erneuertem Wasser kann der Kohlensäuregehalt auf das Verhältniss 4MgO, 3CO<sup>2</sup> herabgedrückt werden, aber er sinkt auch dann nicht bis zu dem von der Formel 7MgO, 5CO<sup>2</sup> geforderten herab. Die älteren Angaben, insbesondere die von Fritzsche, stellen also diese Verhältnisse bereits richtig dar.

Bei Beckurts' Analysen sind analytische Fehler nicht ausgeschlossen, da er in keinem einzigen Falle eine directe Bestimmung des Wassers ausführte und dadurch die Bestimmungen der Kohlensäure im Kohlensäureapparat kontrollirte.<sup>1</sup> Auch Magnesiabestimmungen können fehlerhaft ausfallen, wenn man unbeachtet lässt, dass selbst stark und anhaltend geglühte Magnesia rasch an Gewicht zunimmt, wenn man sie in den gewöhnlichen Exsiccatoren stehen lässt. Bei den obigen Analysen wurde das Gewicht der Magnesia erst dann als richtig erachtet, wenn es bei wiederholtem Glühen nach dem Erkalten neben Natronkalk und Schwefelsäure sich nicht mehr veränderte. Ohne diese Vorsichtsmassregel würden um mehr als 0,5 Proc. zu hohe Zahlen erhalten worden sein.

Den Herren Assistent Ferd. Meyer und stud. Fuhse, welche mich bei der vorstehenden Untersuchung mit Eifer unterstützten, sage ich meinen aufrichtigen Dank.

Hannover, Laboratorium der technischen Hochschule, Febr. 1882.

---

### Damiana.

(Ein neues Aphrodisiacum).

Von Dr. Ign. Urban.

Die Anwendung der Damiana in ihrem Vaterlande, dem westlichen Mexiko, als Hausmittel zur Stärkung des Nervensystems datirt aus alter Zeit. Indianische Jäger pflegten zu Zeiten grosser Dürre nach strapaziösen Touren ein Decoct aus ihr zu trinken,

---

1) Bei allen in meinem Laboratorium ausgeführten Analysen wurden Wasser und Kohlensäure direct, wie bei Elementaranalysen, nach Volhard's Methode gewogen.



um ihre erschöpfte Natur wieder zu stärken und ihre Nerven für fernere Anstrengungen zu kräftigen. Die Eigenschaften der Damiana blieben nicht lange ein Geheimniss; dieselbe wurde bald bei allen Bewohnern von Mexiko familiär und kam in so hohe Achtung, dass das Landvolk mehr Vertrauen in diese Pflanze setzte, als in die Aerzte selbst, und sie als eine Panacee gegen jede Krankheit betrachtete. Die Art, sie zum Gebrauche herzurichten, war sehr einfach: man weichte die Blätter in Wasser ein, fügte Zucker hinzu und erhielt so ein nicht unschmackhaftes Getränk, welches bei Tische statt Thee oder Kaffee genommen wurde und zugleich etwaigen Erkrankungen vorbeugen sollte. Bereits in den Berichten des spanischen Missionars Pater Juan Maria de Salvatiefra vom Jahre 1699 wird mitgetheilt, dass den Indianern die Damiana auch als Mittel gegen die Unfähigkeit, den Beischlaf zu vollziehen, bekannt gewesen sei. Hauptsächlich zu diesem Zwecke wurde die Pflanze von den mexikanischen Aerzten bis auf den heutigen Tag angewendet. Aber erst im Jahre 1874 fand die Droge in die vereinigten Staaten Nordamerikas Eingang, und es war besonders Dr. John J. Caldwell in Baltimore, welcher ihre Wirkungen genauer studirte und für die allgemeinere Einführung dieses kräftigen Aphrodisiacums in medicinischen Journalen eintrat. In jüngster Zeit beginnt sie auch in Europa bekannt zu werden.

Die botanische Bestimmung der Pflanze, welche die Damiana liefert, verdanken wir Lester F. Ward. Derselbe erkannte darin eine neue *Turneracee*, welche er nach ihrer Verwendung *Turnera aphrodisiaca* nannte, und lieferte im Virginia Medical Monthly (April 1876, p. 49) eine charakteristische Beschreibung von ihr. Da diese Zeitschrift den Botanikern in Europa kaum zugänglich ist, so druckte Britten in seinem Journal of botany (new series vol. IX. a. 1880. p. 20) die Diagnose ab. Dadurch, sowie aus der Biologia centrali-Americana (Contributions to the knowledge of the Fauna and Flora of Mexico and central America, edited by Godman and Salvin, Botany by W. B. Hemsley vol. I. p. 474), wo die Pflanze ebenfalls, wenn auch nur dem Namen nach, erwähnt wird, erhielt ich Kunde von der Existenz dieser *Turnera*-Art. Da ich zu einer ausführlichen Monographie der ganzen Familie das Material aus allen grösseren europäischen Museen (mit Ausnahme der englischen) bei mir vereinigt habe, so war ich etwas überrascht, unter den so zahlreich vorhandenen Exemplaren aus Mexiko keins zu finden, auf

welches die Diagnose nur einigermaßen passen wollte. Ich wandte mich daher, um der Droge habhaft zu werden, zugleich an die Firma Gehe u. Co. in Dresden und Parke, Davis u. Co. in Detroit (Michigan) und erhielt umgehend von ersterer die von *Turnera aphrodisiaca* stammende Droge, welche aufs Genaueste mit der Ward'schen Beschreibung harmonirte, von letzterer aber mit ausserordentlicher Liebenswürdigkeit nicht nur diese, sondern auch noch eine zweite kalifornische Sorte, welche sich als von *T. diffusa* Willd. herrührend herausstellte; zugleich waren der Sendung die „descriptive Circulars“ der letztgenannten Firma beigelegt, aus denen das wesentlichste über Geschichte, Verwendung und Wirkung zu ersehen war.

Die ächte Damiana, welche von *T. aphrodisiaca* und *T. diffusa* geliefert wird, erscheint im Handel in der Form von Blättern und jungen Trieben, denen Blüthen, Früchte oder Fruchtheile, Samen und auch wohl ältere Zweige beigemischt sind, und besitzt einen an Citronen erinnernden Wohlgeruch und einen aromatischen Geschmack. Sie giebt ihre Bestandtheile mit Leichtigkeit an heisses Wasser und Gemische von Alkohol und Wasser ab; bei der Destillation mit Wasser liefert sie ein ätherisches Oel vom charakteristischen Geruche der Pflanze: *Extractum Turnerae aphrodisiacaе fluid. seu Damianae*. Hauptsächlich ist es dieses flüssige Extract, welches in Dosen von etwa einem Theelöffel voll (3 mal des Tages) verschrieben wird; ausserdem werden festes Extract, Pillen und Elixir angewendet. Der bittere, etwas scharfe Geschmack steht bei vielen Patienten in Ungunst; bisweilen verursacht das Extract auch Uebelkeit oder Erbrechen, besonders bei leerem Magen. Die Aerzte verschreiben es darum oft in Combination mit gleichen Theilen Glycerin und Syrup Tolu oder mit irgend einem Fruchtsyrup; andere lassen es, um den Geschmack zu mildern, in Wein oder Bier einnehmen.

Die aus der Damiana hergestellten Präparate üben einen mächtigen Einfluss auf die Harn- und Geschlechtsorgane beider Geschlechter aus; sie vermehren den Ausfluss des Urins und erwecken und beleben die erstorbene oder geschwächte Zeugungskraft. Wenn der Geschlechtstrieb in Folge von Rückgratsverletzung, Lähmung, Onanie oder aus unbekannten Gründen vermindert oder verloren gegangen war, und die gewöhnlichen Heilmittel, wie Strychnin, Phosphor und Electricität keine Wirkung hervorgebracht hatten,

erhielt man mit Damiana nach einer 2 bis 3monatlichen Behandlung fast ausnahmslos zuverlässige und dauernde Resultate. Ja Dr. Woodward, welcher viel mit der Droge experimentirt hat, stellt die Behauptung auf: „Wenn es in der Medicin etwas giebt, das eine alte Person, sei es Mann oder Frau, in Bezug auf die geschlechtlichen Functionen wieder jung machen kann, so ist es Damiana.“ Ausserdem besitzt dies neue Heilmittel vor Strychnin und Phosphor den Vorzug, dass es nicht giftig oder sonstwie schädlich ist. Was nun die specielle Wirkung der Damiana betrifft, so sind die amerikanischen Aerzte darin einig, dass Gehirn und Nerven und weiterhin die Fortpflanzungsorgane bedeutend beeinflusst werden; aber während die einen der Ansicht sind, dass dadurch mehr die Lust zum Beischlaf hervorgerufen wird, finden andere, und darunter Dr. Woodward, in ihr ein stimulirendes und tonisches Heilmittel und nicht ein Aphrodisiacum.

Da unter dem Namen Damiana auch häufig eine Droge verkauft wird, welche aus den Blättern von *Aplopappus discoides* DC. oder *Bigelovia veneta* Gray (zweier Compositen) besteht, und auch noch ein oder zwei andere Pflanzen unter jener Bezeichnung auftreten, so wird es zweckmässig sein, zunächst diejenigen Merkmale anzuführen, an welchen man mit Sicherheit erkennen kann, ob eine Droge von einer Turneracee herrührt. Dies ist am leichtesten möglich, wenn Samen, Früchte oder Blüthen den Blättern beige-mischt sind. Die Blüthen besitzen 5 Kelchblätter, welche mehr oder weniger zu einem cylindrischen, kurz glocken- oder trichterförmigen Tubus verwachsen sind; die freien Zipfel sind gewöhnlich von je 3 wenig deutlichen Nerven durchzogen, von welchen der mittlere sich meist über die Spitze der Kelchblätter als ein sehr kurzes Fädchen fortsetzt; auf ihre quincunciale Deckung in der Knospe deutet später noch die häutige Berandung der beiden inneren Kelchblätter hin. Die 5 freien Petala sind dem Schlunde der Kelchröhre inserirt und wechseln mit den Kelchzähnen ab; sie haben einen oblongen bis breit umgekehrt-eiförmigen Umriss und sind nach der Basis zu keilförmig verschmälert; ihre Deckung in der Knospe ist eine gedrehte und zwar derartig, dass, wenn man sich in das Centrum der Blüthe gestellt denkt, der deckende (äussere) Theil jedes Blumenblattes zur rechten Hand liegt, der gedeckte zur linken. Die 5 Staubfäden, welche nur an der Basis oder etwas höher hinauf der Kelchröhre angewachsen sind, stehen

vor den Kelchblättern und treten in die nach innen der Länge nach aufspringenden Antheren von deren Rücken her ein. Aus der Spitze des einfächerigen, mehr- oder vieleiigen Ovariums gehen 3 freie Griffel ab, von denen der eine über eins der Vorblätter fällt; ihre Spitzen sind mehr oder weniger deutlich geisselförmig zerschlitzt. Die Frucht ist (wenigstens in der Gattung *Turnera*) eine kugelförmige bis oblonge, von der Spitze her loculicid aufspringende Kapsel; die 3 Klappen tragen nach der Mitte zu die Samen oder deren Stielchen und bleiben gewöhnlich an der Basis vereinigt; das feinmaschige Adernetz des Rückens wird als solches dadurch meist undeutlich, dass die kleinen Felderchen anschwellen und als feine oder gröbere Warzen hervortreten. Die Samen sind besonders charakteristisch: kurz eiförmig bis oblong im Umriss, aber gewöhnlich mehr oder weniger nach der Raphe zu eingekrümmt; der konische oder halbkugelige Nabel ist gegen den Samen durch eine deutliche Verschmälerung abgegrenzt; die Chalaza liegt bald an der sehr stumpfen Basis, bald mehr nach der Bauchseite zu und ragt öfters in der Gestalt einer Warze oder eines sehr kurzen hohlen Zäpfchens hervor; die von der Chalaza zum Nabel sich hinziehende Raphe ist gewöhnlich an der dunkleren Farbe zu erkennen; die Samenhaut ist schön und regelmässig netzadrig skulptirt, die Längsadern treten etwas stärker hervor, die Queradern sind einander mehr genähert; vom Nabel geht ein dünnhäutiger weisslicher oder gelblicher, zuletzt oft brauner Arillus aus, welcher dem Samen auf der Bauchseite anliegt und meist bis zur Basis hinabsteigt. — In der Achsel zwischen dem Blütenstiele und der Abstammungsaxe, aber immer nur an dieser Stelle, finden sich bei den meisten Arten Beiknospen (Serialsprosse), welche nach dem Abfallen der Früchte öfter zur Entwicklung gelangen und so die weitere Verzweigung der Pflanze übernehmen.<sup>1</sup>

---

1) Die Natur dieser Sprosse hat Ward offenbar nicht erkannt, daher die unklare Beschreibung des Blütenstandes in seiner Diagnose von *T. aphrodisiaca*. „Flowers axillary or petiolarly i. e. developed either from the centre of axillary fascicles of minute leaves:“ in diesem Falle tragen die (gewöhnlich kleineren) Blätter der gestauchten Serialsprosse in ihren Achseln selbst schon Blüten; „or from between these and the base of the petioles, or, in some cases, from the petiole itself above the base:“ hier sind die primären Achselproducte (die Blüten) gemeint, welche ich immer dem Petiolus etwas oberhalb seiner Basis (zwischen den Nebenblättern) inserirt fand.

Die Blätter sind bei den Turneraceen von der mannichfaltigsten Gestalt, aber immer mit Ausnahme der beiden auf die Kotedonen folgenden abwechselnd. Allein ich glaube, man wird eine Anzahl Turneraceen als solche, unter ihnen auch *T. aphrodisiaca* und *T. diffusa*, schon in sterilem Zustande erkennen können; die Blätter sind nämlich bei diesen auf ihrer Unterseite, ebenso wie die jüngeren Zweige, die Vorblätter, die Aussenseite des Kelches, das Ovarium und die Frucht, mit sehr kleinen Drüsen besetzt, die man bisher nicht beachtet hatte; — ich vermuthe sogar, dass diese Drüsen die in der Damiana wirksame Substanz liefern. Leider finden sie sich an den in den botanischen Gärten kultivirten Arten nicht vor, so dass ich über ihre Struktur nur ungenügende Mittheilungen machen kann. Kocht man Blätter der Damiana auf und hebt mit der Stahlnadel vorsichtig die gelben oder weisslichen Pünktchen ab, so zeigen sie unter dem Mikroskop einen kugeligen Umriss mit Vorwölbungen, wie sie die Himbeere, von oben gesehen, in den einzelnen Früchtchen darstellt. Ihre Grösse beträgt ungefähr 0,08 — 0,1 mm. Beim Zerdrücken hinterlassen sie eine schmierige Masse. Sollte darin wirklich der officinelle Stoff enthalten sein, dann würden wahrscheinlich auch noch andere, besonders brasilianische Arten als Damiana benutzt werden können, da sich bei ihnen dieselben Gebilde vorfinden. Namen und Vorkommen dieser Species, welche fast alle noch unbeschrieben waren, werde ich später in einer besonderen Notiz mittheilen.

Vorläufig haben wir es nur mit *Turnera aphrodisiaca* und *T. diffusa* zu thun. Diese gehören zu einer kleinen Gruppe von strauchigen Arten, welche ausgezeichnet sind durch verhältnissmässig kleine Blätter mit oberseits stark eingedrückten Adern und mit am Rande zurückgekrümmten Zähnen, ferner durch das Vorhandensein von sehr kleinen, meist pfriemlichen Nebenblättern, welche aus dem Blattstiel selbst, etwas oberhalb seiner Insertion und gerade unterhalb seiner Gliederung, abgehen, durch einzeln stehende, den Blattstielen zwischen den Stipeln inserirte Blüthen, durch zwei dicht unter dem Kelche entspringende Vorblätter und durch stark gekrümmte Samen. Die beiden Drogen lassen sich leicht unterscheiden:

Bei *T. aphrodisiaca* sind die Blätter an den Langzweigen 1,5 — 3 Ctm. lang, 0,5 — 1 Ctm. breit und im ausgewachsenen Zustande kahl (oft mit Ausnahme einiger Härchen am Mittelnerven),

die Blütenstiele 1—2 mm. lang, die oft nicht genau opponirten Vorblätter mit Ausnahme des gewimperten Randes ebenso wie die Griffel kahl.

Bei *T. diffusa* sind die Blätter an den Langzweigen 1—1,8 Ctm. lang, 0,3—0,5 Ctm. breit, auch zuletzt noch unterseits kurzwollig-filzig, oberseits mit zarten, etwas krausen Haaren dicht besetzt, die Blütenstiele 0—1 mm. lang, die opponirten Vorblätter ebenso wie die untere Partie der Griffel wollig behaart.

Wenn man aber nicht die Drogen, sondern die Arten als solche mit einander vergleicht, so ergibt sich, dass die Unterschiede zwischen ihnen von keinem grossen specifischen Werthe sind, obgleich mir wirkliche Uebergänge der einen zur anderen Art bis jetzt nicht bekannt geworden sind. Das hat hauptsächlich in der Vielgestaltigkeit der *T. diffusa* seinen Grund. Diese Species ist nicht nur in Mexiko einheimisch, sondern auch auf den Antillen verbreitet; sie findet sich ausserdem noch in der brasilianischen Provinz Bahia. An letzterem Orte (nur einmal von Blanchet gesammelt) tritt sie in einer ähnlichen, nur etwas mehr in das Graugelbe übergehenden Bekleidung auf, wie die Droge sie besitzt, aber mit breiteren umgekehrt-eirunden oder elliptischen Blättern, mit in der unteren Hälfte wimperig behaarten Griffeln und mit stets 6 Eichen in dem Ovarium. Auf den Antillen sind die Blätter von sehr verschiedener Gestalt, aber gewöhnlich viel kleiner und ebenso wie die jüngeren Zweige meist nur mit kurzen Seidenhaaren bedeckt, ja bisweilen fast ganz kahl; die Griffel fand ich hier stets unbehaart. Die Exemplare aus Mexiko haben grössere, stärker behaarte Blätter; aber der äusseren Bekleidung entspricht nicht immer die Behaarung der Griffel: so sind die letzteren kahl bei den sonst stark wolligen Pflanzen, welche Haenke sammelte, nur mit wenigen Haaren besetzt bei den Ehrenberg'schen, die sonst noch am meisten den Antillanischen nahe treten. Die Zahl der Ovula schwankt auf den Antillen und in Mexiko zwischen 7 und 14. Nach sorgfältigster Untersuchung und nach genauester Abwägung der Charaktere der verschiedenen Formen schien es mir nicht angezeigt, irgend welche Varietäten von *T. diffusa* abzutrennen.

Der von Willdenow gegebene Name *T. diffusa* wurde nicht vom Autor selbst publicirt, sondern findet sich erst in Schultes' Systema Vegetabilium 1820 unter den Reliquiae Willdenowianae. Wie fast all die von Roemer und Schultes aus dem Will-

denow'schen Herbar excerptirten Species ist auch unsere Art mit einer so kurzen und dazu noch fehlerhaften Diagnose ausgestattet worden, dass die späteren Botaniker nicht im Stande waren, eine *Turnera*-Art mit der Beschreibung zu identificiren. Die secernirenden Drüsen an der Basis der Blätter, welche bei sehr vielen *Turnera*-Arten auftreten und nach Schultes auch der *T. diffusa* zukommen sollen, finden sich weder am Willdenow'schen Exemplare, noch überhaupt bei irgend einem Specimen dieser Art; auch das andere Merkmal: Flores petiolares (d. h. die Pedunculi sind der Länge nach mit den Petiolis verwachsen, eine Eigenthümlichkeit, der man ebenfalls bei vielen *Turnera*-Arten begegnet) trifft bei *T. diffusa* nicht zu; endlich wird das Vaterland als unbekannt angegeben, obgleich von Willdenow's Hand selbst in seinem Herbarium St. Domingo angeführt ist<sup>1</sup>. Das ist der Grund, warum man die Pflanze gewöhnlich unter dem nächst ältesten, von Desvaux gegebenen und erst 1825 veröffentlichten Namen *T. microphylla* in den Pflanzenverzeichnissen findet.

Bei der Bearbeitung der Haenke'schen Pflanzen glaubte Presl in den von jenem in Mexiko gesammelten Exemplaren nicht blos eine neue Art, sondern sogar eine neue Gattung zu entdecken, welche er *Bohadschia (humifusa)* nannte. Die Diagnose enthält aber nichts, was ihn dazu berechtigt hätte; es scheint vielmehr, als ob Presl bei der Bestimmung der Pflanze gar nicht an *Turnera* gedacht hat, da er sie unter den *Droseraceen* aufzählt. Auch seine Species-Beschreibung ist nicht zutreffend: folia exstipulata, bractae tres, petala rosea, urceolus hypogynus kommen auch an den Originalexemplaren nicht vor.

Später fand sich Grisebach in seiner Flora of the British West-Indian Islands veranlasst, die *T. microphylla* zum Typus einer neuen Gattung *Triacis* zu erheben. Allein die von ihm angewendeten Merkmale sind nicht nur nicht stichhaltig, sondern auch an seinen eigenen Exemplaren nicht einmal vorhanden. Zunächst sollen bei *Triacis microphylla* die Zähne des Kelches 3 bis 4mal kürzer als die Röhre sein (calyx 5-dentate). Das ist niemals der Fall; die Zähne sind entweder ebensolang oder nur wenig

1) Das Willdenow'sche Exemplar ist höchst wahrscheinlich von demselben Strauche, von dem das im Lamarck'schen Herbar aufbewahrte, von Poiret irrthümlich als *T. pumila* L. bestimmte Specimen herrührt; so genau stimmt Grösse, Form und Bekleidung der Blätter.

kürzer als der Tubus; ausserdem ist die Höhe der Verwachsung der Kelchblätter in der Gattung *Turnera* so variabel, (aber innerhalb enger Grenzen für die einzelnen Arten constant), dass es unmöglich ist zu sagen: hier hört die eine Gattung auf und die andere beginnt. Den Griffeln wird ferner eine 6-spaltige Spitze zugeschrieben; gewöhnlich ist aber die Anzahl der Narbenäste zahlreicher; ihre Form ist ebenso wie die der Antheren dieselbe, welche man bei anderen *Turnera*-Arten findet. Endlich soll im Gegensatz zu *Turnera* die Frucht von *Triacis* bis zur Basis 3-klap-pig sein und 3 Samen enthalten. Was das Aufspringen der Frucht betrifft, so lässt sich bei den meisten *Turnera*-Arten, wenn die Kapseln vollständig ausgereift sind, constatiren, dass die Klappen sich bis nahe zur Basis trennen; in anderen Fällen, wenn die unreifen Früchte durch das Pressen zum Aufplatzen gebracht wurden, finden sich die Klappen allerdings meist nur oberwärts losgelöst; allein es lässt sich aus Analogie auch hier vermuthen, dass in der Tiefe der Trennung der Klappen kein wesentlicher Unterschied zwischen den einzelnen Arten herrscht, geschweige denn, dass dieser zur Begründung einer eigenen Gattung gross genug sein kann. Was aber die Anzahl der Samen angeht, die sich aus den 6 bis 14 Ovulis entwickeln, so richtet sich dieselbe ganz allein nach der Grösse der Früchte, so dass man an demselben Exemplare in den Kapseln bald 1, 2, 3, bald 4—5 Samen antrifft. Es giebt aber auch *Turnera*-Arten mit nur 3 Ovulis, also auch mit höchstens nur 3 Samen, z. B. *T. frutescens* Aubl., *T. dichotoma* Gardn.; welch geringen generischen Werth aber selbst die Anzahl der Ovula hat, erhellt daraus, dass diese beiden Arten ganz verschiedenen Gruppen angehören.

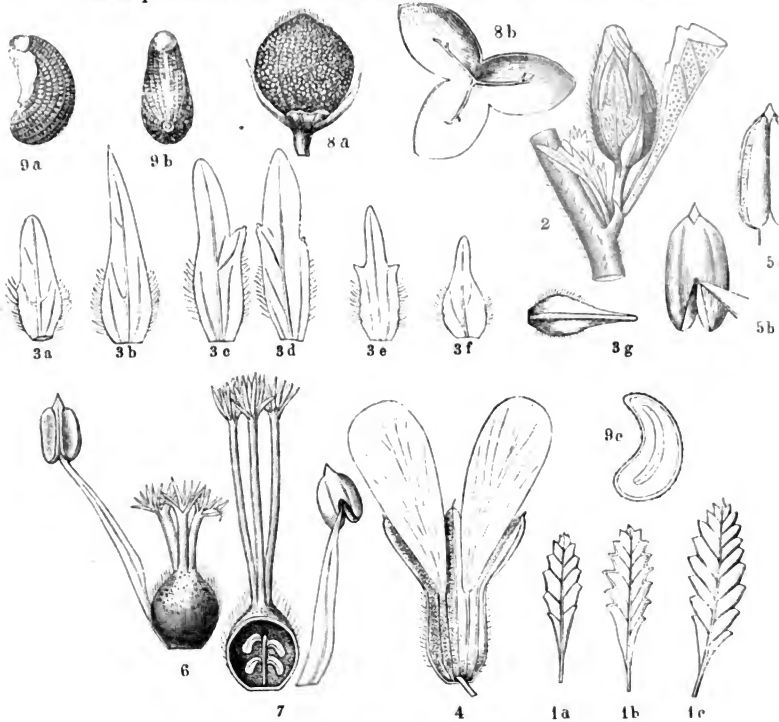
Durch diese Erörterungen glaube ich den Namen „*Turnera diffusa*“ hinreichend begründet zu haben. Es möge nun die systematische Beschreibung der beiden Damiana liefernden Arten folgen, wie sie aus dem Studium des ganzen mir zugänglichen Materials gewonnen wurde:

*Turnera aphrodisiaca* Lester F. Ward in *Virginia Medical Monthly* a. 1876 (m. April) p. 49 ex Britten's Journ. of Bot. IX (1880) p. 20.

Fruticulus. Rami vetustiores brunnei v. badii, glabrescentes, in sicco plus minus manifeste et irregulariter striati v. subangulati,



hornotini subteretes v. superne compressi, undique v. praesertim ad apicem pilis simplicibus albidis brevibus tenuibus crispulis v. subrectis puberuli v. lanuginosi, papillis sessilibus pallide flavis inter-



*Turnera aphrodisiaca.*

1. Euphylla (magn. nat.), a. et c. desuper, b. ab inferiore parte (coctum et prelo pressum). 2. Pars rami cum alabastro et gemma seriali (Magn.  $\frac{6}{1}$ ).
3. Prophylla a-f. intrinsecus, g. extrinsecus (Magn.  $\frac{6}{1}$ ). 4. Flos longitrorsum sectum ovario parteque filamentorum superiore demtis (Magn.  $\frac{6}{1}$ ).
5. Antherae dehiscences, a. intrinsecus, b. extrinsecus (Magn.  $\frac{10}{1}$ ). 6. Ovarium et stamen floris brachystyli (Magn.  $\frac{6}{1}$ ).
7. Eadem floris dolichostyli, ovario antice desecto. 8. Fructus, a. a latere cum prophyllis, b. apertus, desuper, seminibus remotis (Magn.  $\frac{4}{1}$ ).
9. Semen, a. a latere cum arillo, b. a raphe visum arillo demto, c. longitudinaliter sectum (Magn.  $\frac{6}{1}$ ).

mixtis, gemmis serialibus obviis, posterius saepius evolutis. Stipulae e margine petiolorum purpurascente ciliato supra basin orientes, plerumque solitariae, minimae usque ad 0,6 mm. longae, subulatae v. filiformes, nunc obsoletae. Folia petiolis 1,5—6 mm. longis eglandulosis supra subplanis v. sulcatis, ultra stipulas articulatis, post foliorum delapsum basi gibberoso-persistentibus praedita, obovata usque oblanceolata, plerumque oblonga, basi integra in petiolum sensim angustata, majora 1,5—3 cm. longa, 0,5—1 cm. lata,  $2\frac{1}{2}$ —3plo longiora quam latiora, profunde v. inciso-crenato-serrata, dentibus margine revolutis, nervis ramosis supra impressis, sed, praesertim medio, in sulcis iterum filiformi-prominulis, subtus solemniter prominentibus, ad dentium sinus excurrentibus, glabrescentia v. glabra, nunc ad nervum medium parce v. obsolete pilosula, subtus papillifera, basi eglandulosa. Flores dimorphi, in axillis solitarii, ad apicem caulis confertiusculi v. conferti; pedunculi 2—1 mm. longi, rarius superiores subnulli, petiolo inter stipulas inserti; prophylla plerumque subopposita, forma varia, ovato-v. lanceolato-acuminata v. oblongo-linearia, plerumque integra, nunc ad medium dentibus 1—2 apice glanduliferis aucta, concava, 2—5 mm. longa, inferne 0,8—1,5 mm. lata, pluri-v. subramosinervia, margine infero interdum subcrenulato manifeste ciliata, caeterum glabra, basi non appendiculata nec inter sese connata; pedicelli nulli v. subnulli. Calyx 5—6 mm. longus extrinsecus et in tubo superiore plus minus pilosulus, in parte  $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{5}$  inferiore in tubum cylindraceum 1,5—2 mm. crassum coalitus, lobis oblongis v. lanceolatis 1—1,5 mm. latis 3-, raro sub-5-nerviis, nervo medio supra apicem plerumque obtusiusculum 0,3—0,4 mm. longe filiformi-producto, interioribus late membranaceo-marginatis. Petala calycem dimidio v. duplo superantia, lutea, obovato-oblonga, basi subcuneata, 6—9 mm. longa 2,5—3 mm. lata, antice truncata v. emarginata, nunc obsolete crenulata, nunc apiculata, glabra, non ligulata, nervis e basi prodeuntibus 3—5, superne ramosis, ante marginem evanescentibus. Filamenta tubo calycis imo 0,2—0,3 mm. longe adnata, lineari-subulata, glaberrima, longiora 5—5,5 mm., breviora 3—3,5 mm. longa; antherae juniores ovatae v. ovoideae 1,2—1,3 mm. longae dimidio v. vix duplo longiores quam latiores, dorso medio affixae, connectivo parte  $\frac{1}{6}$ — $\frac{1}{4}$  longitudinis producto apiculatae, basi in parte 4—6-ta emarginatae, defloratae rectae. Styli glaberrimi, ab antheris 1,5—2 mm. longe

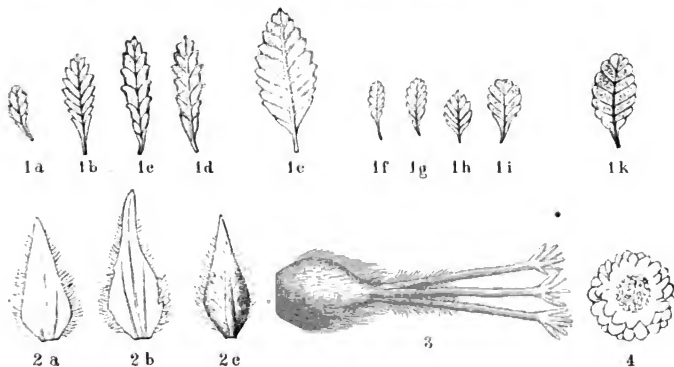
distantes v. eadem longitudine eas superantes, apice 0,4—0,8 mm. longe pluripartiti, longiores 5 mm., breviores vix 2 mm. longi. Ovarium globulosum v. ovato-globosum, pilis erectis pubescens, 9—13-ovulatum. Fructus globulosi, nunc obsolete et obtusiuscule apiculati, majores 3,5—4 mm. diametro, fere usque ad basin dehiscentes; valvae dorso parce v. obsolete, ad apicem magis pilosulae, nervis densissime reticulatis impressis quasi depressotuberculatae, intus pallide stramineae ad v. sub medio funiculis parvis instructae, ellipticae v. ovatae, 4—4,5 mm. longae, 2—2,5 mm. latae. Semina ovato-oblonga, sed arcuato-curvata, 2—2,2 mm. longa, 0,8—1 mm. diametro, tenuiter et eleganter reticulato-lacunosa, chalaza vix prominula, hilo breviter conico v. semigloboso, flavida v. postremo brunnea, arillo laterali partem seminis  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  circumdante, supra medium descendente, albido v. brunnescente.

Habitat in Mexico occidentali locis siccis saxosis. — Descriptio cum diagnosi Wardiana bene congruens ex materie in officinis obvia.

*Turnera diffusa* Willd.! Msc. in Schult. Syst. Veg. VI (1820). p. 679 et Herb. n. 6092. — *Turnera pumilea* Poir.! in Lam. Encycl. VIII. 143, non Linn. — *Turnera microphylla* Desv. in Hamilt. Prodr. (1825) p. 33; DC. Prodr. III. 347. — *Bohadschia humifusa* Presl! Reliqu. Haenk. II. 98. t. 68. — *Turnera humifusa* Endl.! Msc. in Walp. Rep. II. 230; Hemsl. in Godm. and Salv. Biol. centrali-amer. fasc. VI. p. 474. — *Triacis microphylla* Griseb.! Flor. of Brit. West-Ind. Isl. 297. — *Bohadschia microphylla* Griseb.! Cat. Cub. 114.

Fruticulus valde ramosus. Rami vetustiores brunnei v. subcinerascentes teretes irregulariter plicato-striati, glabrescentes v. glabri, juniores teretes v. plus minus angulati, pilis brevissimis sursum curvatis flavido-griseis v. canis sericei v. tomentosuli, interdum pilis longioribus magis patentibus densissimis praesertim superne villosi-tomentosi v. albido-lanati, papillis sessilibus flavidis v. albescentibus (et tunc difficile conspicuis) plus minus dense adpersi, gemmis serialibus plus minus evolutis. Stipulae e margine petiolorum supra basin orientes 0,2—1 mm. longae lineares v. subulato-setaceae solitariae, nunc minimis glanduliformibus paullo magis inferne provenientes auctae, badiae v. atropurpureae, saepe inter pubem densam occultae. Folia petiolis 1—3 mm., raro inferiora usque ad 7 mm. longis, supra stipulas articulatis, eglandulosis, post

foliorum delapsum basi gibberoso-persistentibus praedita, obovata, elliptica, oblonga v. oblanceolata, raro suborbicularia, apice obtusa, basi subsubito v. plerumque fere usque ad insertionem cuneatim angustata, 0,5—1,5 cm., raro—2 cm. longa, 0,2—0,6 cm., raro—1 cm. lata,  $1\frac{1}{2}$ —3 plo, raro—4 plo longiora quam latiora, basi excepta profundiuscule crenata, raro serrata, crenis margine plus minus revolutis, inferioribus nunc apice papilliferis, nervis ad dentium sinus excurrentibus, subtus crassiuscule v. crasse prominentibus, supra canaliculato-impressis, medio saepius iterum in sulco filiformi-prominulo, supra ad nervum medium tantum parce pilosula v. undique parce v. plerumque dense brevissimeque puberula v. sericea, subtus parum v. densius pilosa v. plerumque tomentosula, nunc incano-villosa, v. raro utrinque dense breviterque lanuginosa, basi eglandulosa. Flores dimorphi, in axillis solitarii, sub anthesi saepius confertiusculi, posterius inferiores remoti; pedunculi nulli, subnulli v. usque ad 1 mm., fructiferi interdum usque ad 2,5 mm. longi, petiolis inter stipulas (ubi plurimum 0,4—0,7 mm. supra basin) inserti; prophylla opposita lineari-oblonga, lanceolata, lanceolato-linearia, e basi latiore linearia, lineari-subulata, obtusius-



*Turnera diffusa.*

1. Euphylla (magn. nat.), a—d. ex materie officinarum, a—c. desuper, d. ab inferiore parte visum, e. e Mexico (Haenke), f—i. ex insulis Antillanis, k. e Brasilia (Blanchet).
2. Prophylla ex mat. off., a—b. intrinsecus, c. extrinsecus (Magn.  $\frac{6}{1}$ ).
3. Ovarium dolichostylum ex mat. off. (Magn.  $\frac{6}{1}$ ).
4. Papilla paginae folii inferioris (Magn.  $\frac{150}{1}$ ).

cula v. acuta, raro elliptico-v. subrhombeo-acuminata, 1-v. plerumque pluri- et ramosinervia, 2—4, raro — 5 mm. longa, 0,5—1,5 mm. lata, margine integra v. inferne obsolete crenulata, extrinsecus et plerumque in parte interiore superiore dense sericeo-pilosa v. villosa-hirsuta v. lanuginosa, raro parce hirtella, pilis marginalibus inferioribus v. omnibus saepe ciliato-patentibus, concava, non appendiculata nec inter sese connata; pedicelli nulli. Calyx 5—7 mm. longus, extrinsecus plerumque sericeo-tomentosulus, raro albo-lanuginosus v. parce tantum pilosus, aut supra basin glabratus et superne pubescens et ad lobos hirsutus, intus subglaber, parce v. basi et fauce excepta densissime et brevissime puberulus, in parte  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{3}{5}$  inferiore in tubum subcylindricum v. cylindrico-campanulatum 1,5—2,5 mm. crassum coalitus, lobis oblongis, lanceolatis v. lanceolato-linearibus 0,8—1,5 mm. latis, 3-nervibus, obtusiusculis v. nervo medio perpauillum producto obsolete (—0,3 mm. longe) apiculatis, interioribus latiuscule v. late membranaceo-marginatis. Petala calycem parte  $\frac{1}{2}$  —  $\frac{1}{3}$  ejus longitudinis superantia, lutea, obovata, triangulari-obovata v. obovato-oblonga, inferne subcuneato-angustata, apice truncata v. emarginata, 4,5—7 mm. longa, 2—3,5 mm. lata, glabra v. supra basin intus parce pilosa, non ligulata, nervis e basi prodeuntibus 3 v. 5 v. 7 parum ramosis, ante marginem evanescentibus. Filamenta tubo calycis imo 0,2—0,5 mm. longe adnata, glabra v. raro extrinsecus breviter puberula, linearia, superne plus minus angustata, longiora 5—5,5 mm., breviora 2,5—3,5 mm. longa; antherae juniores subquadratae v. rectangulari-ovatae 0,7—1 mm. longae, dorso medio v. sub medio affixae, connectivo supra apicem parte 3—5ta producto apiculatae, basi in parte 5—6ta inferiore emarginatae, defloratae rectae, ligula saepe subrecurva. Styli glaberrimi v. usque supra medium pilosi v. inferne sublanuginosi, ab antheris 1—1,5 mm. distantes v. eadem longitudine eas superantes, apice 0,3—0,7 mm. longe flabellato-plurifidi, longiores 3—4 mm., breviores 1,5—2,5 mm. longi. Ovarium breviter ellipticum v. elliptico-globosum v. globulosum, brevissime et dense v. densissime hirtellum v. villosa-hirsutum, 6—14-ovulatum. Fructus breviter ovatus v. obovatus v. globulosus, usque ad basin dehiscens 3 ad 4 mm. longus, 2,5—4 mm. diametro; valvae dorso pilis brevissimis tenuissimis plus minus adspersae v. subsericeae, raro breviter villosae v. praesertim ad apicem sublanuginosae, ob nervos reticulato.

impresso parum prominenti-, sed dense tuberculatae, intus flavescens v. postremo ferrugineae v. rufae, ovatae, ellipticae v. orbiculato-ellipticae, apice integrae obtusiusculae v. obsolete apiculatae, 3—4 mm. longae, 1,5—3 mm. latae. Semina ovato-oblonga, sed arcuato-curvata, 1,5—2,3 mm. longa, 0,8—1 mm. lata, reticulato-striata, chalaza vix prominula, hilo breviter conico v. semigloboso, postremo brunnea v. cinereo-nigrescentia, arillo supra medium descendente flavescens v. albido-flavescens.

Vidi ex insulis Antillanis, e. gr. e Bahama: Swains.; e Cuba m. Sept.—Jan. florif.: Wright n. 210, Linden; e Jamaica: Bertero; ex Hayti: Bertero, Beauvois, Rob. Schomburgk n. 45; e Portorico: Mus. Paris.; e St. Thomas in rupibus m. Nov. flor.: Eggers n. 298; praeterea e Mexico: C. Ehrenberg n. 1054; Karwinski, prope Acapulco: Haenke; denique e Brasiliae prov. Bahia: Blanchet n. 2939 (ex parte) et 3840.

---

## Abscheidung von Silber aus Legirungen.

Von Solthien, Apotheker in Hoyerswerda.

Die von mir im Archiv der Pharmacie 1880 angegebene Methode, chemisch reines Silber aus Legirungen abzuscheiden, lässt sich noch ganz wesentlich vereinfachen. Die Bildung von Chlorsilber und das Auflösen desselben in Salmiakgeist sind nicht nöthig, sondern man verfährt nur wie folgt.

Die silberhaltigen Metalle werden in möglichst wenig concentrirter roher Salpetersäure gelöst. Die Lösung wird mit Ammoniak in starkem Ueberschuss versetzt und in einen hohen verschliessbaren Cylinder filtrirt, in welchem ein die Flüssigkeit nach dem Filtriren überragender, blanker Kupferblechstreifen gebracht wird. Die Abscheidung von chemisch reinem Silber beginnt sofort und ist ungemein schnell beendet. Das Silber wird mit (zunächst etwas ammoniakalischem) destillirtem Wasser sehr gut ausgewaschen.

Je stärker ammoniakalisch die Lösung war und je concentrirter, um so schneller geht die Reduction des Silbers vor sich. Der Kupferblechstreifen darf nicht zu dünn sein, da er stark angegriffen wird und sonst herabfallende Theilchen desselben das Silber wie-

der verunreinigen könnten. Die ganze Arbeit ist eine so sehr einfache, so wenig kostspielig und zeitraubend, dass ich jedem Collegen zu einem Versuche rathen möchte, sich das für die Hölensteinbereitung nöthige Silber auf diese Weise aus alten Münzen und dergl. abzuschcheiden. Etwaiges Gold bleibt bei der ersten Lösung in Salpetersäure zurück, Chlorsilber (durch Anwendung der rohen Säure entstanden) geht ja ebensowohl wie das Kupfer in die ammoniakalische Lösung über und wird dann auch reducirt, und was von möglicherweise vorhandenen andern Metallen nicht von der Salpetersäure oxydirt zurückgelassen wurde, bleibt, wie Blei und Wismuth, bei der Behandlung mit Ammoniak hydratisch zurück. Auch etwa in die ammoniakalische Lösung übergegangenes arsensaures Salz wird durch Kupfer nicht zersetzt.

In den Grundzügen ist diese Methode zwar nicht neu, aber die practische Ausführung ist wohl werth, nochmals gegeben zu werden.

---

#### Auro-Natrium chloratum.

Mit Umgehung des vorherigen Abscheidens von reinem Golde aus der Lösung legirten Goldes lässt sich schnell und rein obiges Präparat auch aus unreinem Golde nach meinen Versuchen auf folgende Weise darstellen.

Das legirte Gold wird in möglichst wenig Königswasser gelöst. (Es darf hierbei kein zu silberhaltiges verwendet werden, wegen der stattfindenden störenden Bildung von Chlorsilber; die deutschen Reichsgoldmünzen eignen sich sehr gut hierzu). Die Lösung wird im Wasserbade bei gelinder Temperatur eingedampft, zur möglichsten Vertreibung überschüssiger Säure, und der Rückstand wird mehrmals mit reinem Aether ausgezogen. Die Aetherauszüge werden vereinigt und in einem tarirten hochwandigen Schälchen der Verdunstung überlassen, schliesslich bei gelindem Erwärmen und Hinzuträufeln von ganz wenig reinem Königswasser. Der fast trockne krystallinische Rückstand wird mit dem Schälchen gewogen und es wird demselben die Hälfte seines Gewichtes trocknes reines Chlornatrium zugemischt. Beide Salze werden nun im Wasserbade bis zur Trockne innig verrieben. Das Gemisch wird wieder gewogen, wodurch der Gehalt desselben

an trockenem  $\text{AuCl}^3$  gefunden wird, und dem Gemisch noch soviel trocknes Chlornatrium hinzugefügt, dass es gleiche Gewichtstheile beider Salze, wie es die Pharm. Germ. verlangt, enthält. Durch nochmaliges Befeuchten des Präparates mit destillirtem Wasser und abermaliges Verreiben zur Trockne erzielt man ein tadelloses Doppelsalz.

Wegen seiner leichten Zersetzbarkeit würde man vorher das reine Aurum chloratum nur mit Mühe zu einem constanten Gewicht bringen können. Sollten die ätherischen Auszüge nicht rein gelb ausfallen oder noch einige Tropfen wässriger Lösung absetzen, so müssen sie vor dem Eindampfen nochmals mit wenig destillirtem Wasser ausgeschüttelt werden.

---

## B. Monatsbericht.

---

**Verdaunungsfermente und Dispepsie.** — Die Mittel, mit deren Hilfe die Verdauungsstörungen bekämpft werden, sind ebenso verschieden als die Ursachen der letzteren. Für jede Gattung von Nahrung bedarf es zur Verdauung eines gewissen Fermentes, welches eben durch ganz bestimmte Secretionsorgane geliefert wird. Stärke, Albuminkörper und Fette sind die Hauptgruppen von Nahrungsmitteln. Die Verdauung der Stärke beginnt schon im Munde durch die gründliche Vermengung mit Speichel, welcher ein ähnlich wie Diastase auf die Stärke wirkendes Ferment enthält, wodurch diese in Dextrin verwandelt, also in lösliche Form gebracht wird. Mangelt das Speicheldrüsensecret oder findet aus irgend einem Grunde keine richtige Mischung desselben mit den Speisen statt, so bleibt die Stärke ungelöst, beschwert den Magen, dessen Sekret zu ihrer Aufschliessung ungeeignet ist, und passirt schliesslich ebenso unverwerthet und störend den Darm, während sie in lösliches Dextrin übergeführt in den Blutumlauf gelangt und von der Leber in Glycogen oder animalische Stärke übergeführt den Zwecken der Erhaltung des Organismus dienstbar wird. Liegt der Dispepsie ein Mangel der soeben beschriebenen Speichelfunction zu Grunde, so wird das richtige Mittel zur Abhilfe in Darreichung eines zur Umwandlung der Stärke in Dextrin geeigneten Fermentes bestehen. Ein solches Ferment ist die Diastase, welche in den



nach neuen Methoden bereiteten Malzextracten in reichlicher Menge enthalten ist. Man wird entweder die Diastase auf die stärkehaltigen Nahrungsmittel schon vor deren Genuss einwirken lassen, oder gleichzeitig mit der Speise Malzextract mit Diastase geniessen. Nachträglicher Genuss des letzteren ist ziemlich werthlos, weil auf den mit dem sauren Magensekret vermischten Speisebrei Diastase nicht mehr saccharificirend zu wirken vermag.

Die zum eigentlichen Aufbau der Gewebe bestimmten stickstoffigen Nahrungsmittel, die Eiweisskörper, werden im Magen selbst verdaut, das heisst durch das unter dem Namen Pepsin bekannte Sekret der Magenschleimhaut in lösliche Peptone übergeführt. Auch der Mangel dieses Sekrets wird zur Dispepsie führen und wird man diese Form derselben rationell durch künstliche Einführung des fehlenden Ferments, durch Verordnung von Pepsin zu bekämpfen haben. Hier aber wird man, um ein mit dem natürlich secernirten Ferment möglichst übereinstimmendes Mittel zu erhalten, das Pepsin in Verbindung mit ganz wenig verdünnter Säure zu geben haben.

An der Verdauung der Fette endlich theilhaftig sich weder Speichel noch Magensaft, denn weder Diastase noch Pepsin wirken auf sie ein. Sie gelangen deshalb unverändert bis in das Duodenum, wo sie durch die sich dort dem Speisebrei beimischenden Sekrete wie Galle, Pankreassaft emulgirt und somit in eine Form gebracht werden, welche ihre Aufsaugung durch die Lymphgefässe des Darms gestattet. Verdauungsstörungen, welche ihren Grund in einem ungenügenden Verlauf des zuletzt geschilderten Processes haben, werden somit durch solche Mittel zu bekämpfen sein, welche die Absonderung der ihn bedingenden Sekrete z. B. der Galle anregen, wenn man nicht vorzieht, letztere selbst als *Fel Tauri inspissatum* einzuführen.

Abgesehen von Complicationen der verschiedensten Art sucht also die moderne Therapie eingetretene Störungen des Verdauungsvorganges durch den Ersatz eines mangelnden natürlich secernirten Ferments mittelst seiner künstlichen Einführung zu beseitigen. (*The Detr. Therap. Gaz.*) Dr. V.

**Mitesser** werden nach einer Mittheilung von Unna am häufigsten beseitigt, wenn man eine Paste aus Kaolin 4 Thle., Glycerin 3 Thle., Essigsäure 2 Thle., Abends und erforderlichen Falls auch während des Tags auf die betreffenden Gesichtspartien aufträgt. Nach einigen Tagen lassen sich die erweichten Mitesser durch leichtes Drücken und Waschen mit Bimsteinseife ohne jede Schwierigkeit entfernen. Eine ähnliche Wirkung kann durch Compressen von Essig, Citronensaft oder stark verdünnter Salzsäure erzielt werden. Die Säuren veranlassen eine raschere Abschuppung

der verhärteten Gewebsschichten, welche den Austritt der Mitesser hemmen, so dass dann die eigentlichen Oeffnungen der Porenkanäle an die Oberfläche kommen. (*Virchow's Archiv*). Dr. V.

**Viburnum prunifolium** ist eines der vielen neuerdings von Amerika aus zur Einführung in den Arzneischatz empfohlenen Gewächse. Es wächst der zur Familie der Caprifoliaceen gehörende bis zu zwanzig Fuss hohe Strauch im Süden und Westen der Vereinigten Staaten.

Aus seiner Rinde bereitetes Fluidextract soll sich nicht nur in den verschiedensten Fällen von Dysmenorrhöe bewähren, sondern auch geradezu das allerbeste Specificum gegen drohenden Abortus sein, sei es, dass letzterer aus inneren Ursachen oder in Folge des Gebrauches von Abortivmitteln bevorsteht. Zur Zeit der Sklaverei sollen die Negerinnen, welche durch Genuss einer Abkochung von Wurzeln der Baumwollstaude Abortus herbeizuführen bemüht waren, zum regelmässigen Trinken eines Thees aus Viburnumrinde gezwungen worden sein, um die beabsichtigte Wirkung des ersten Mittels zu paralysiren. (*The Detr. Therap. Gaz.*) Dr. V.

**Sierra Salvia** wird von Comstock in Colorado als ein schweisstreibendes Mittel empfohlen, welches ganz besonders bei der Behandlung von acutem Rheumatismus von vorzüglicher Wirkung sein soll. Von einem Aufguss dieser Pflanze soll halbstündlich eine Tasse voll heiss genommen werden, bis reichliche Diaphorese eintritt. Auch bei manchen anderen Erkrankungen leistete das Mittel gute Dienste und zwar immer bei solchen, in denen eines derjenigen Organe ergriffen ist, welche die Bestimmung haben, verbrauchten Kohlenstoff aus dem Körper auszuschcheiden, also Lunge, Haut, Nieren. (Bei dieser Veranlassung mag darauf hingewiesen werden, dass die genaue Durchprüfung der amerikanischen Gewächse mit Rücksicht auf ihren Heilwerth sich erst in ihren Anfängen befindet. Man wird also von dorthier noch zahllose Anpreisungen neuer Heilmittel, wohl auch noch eine gewisse Bereicherung des Arzneischatzes, ganz sicher aber eine ganz besondere Vergrösserung der pharmacognostischen Rumpelkammer zu erwarten haben.) (*The Therapeut. Gaz.*) Dr. V.

**Persea gratissima** ist der Name eines zur Familie der Lauraceen gehörenden Gewächses, welches Professor Fröhling in Baltimore auf einer Reise in Süd-Mexico kennen lernte und dessen Früchte unter dem Namen Alligator—Pear bekannt sind. Diesen Namen verdanken sie ihrer birnförmigen Gestalt, ihr Bekanntsein aber einer ausgesprochen schmerzstillenden Wirkung der Samen. Fröhling hatte Gelegenheit, diese Wirkung sowohl an sich selbst, als an anderen Individuen zu prüfen und versichert, dass ihn die

äusserliche oder auch die hypodermatische Anwendung eines aus den saftreichen Samen hergestellten Fluidextractes besonders bei empfindlicher intercostaler Neuralgie nie im Stich gelassen habe. Dasselbe gilt von einer Auflösung der Krystalle, welche sich nach einiger Zeit in dem Fluidextract abgesetzt hatten, weshalb Fröhling glaubt, in diesen das wirksame Princip der Pflanze erblicken zu dürfen. Eine besondere Eigenthümlichkeit ist, dass der Saft der Frucht an der Luft rasch schwarz wird und dann als unauslöschliche Tinte zum Schreiben auf die verschiedensten Gewebe benutzt werden kann. (*Detroit Therap. Gaz. Nov. 1881.*) Dr. V.

**Grindelia robusta und hirsutula.** — Beide Pflanzen finden sich im Westen der nordamerikanischen Union, jene an Salzwasser-sümpfen Californiens längs der pacifischen Küste, diese auf trockenen Hügeln, und gehören zur Familie der Compositeen. Ihre Spitzen, jungen Zweige und Hüllkelchblätter werden von amerikanischen Aerzten als vorzügliches Expectorans und Antispasmodicum empfohlen, und dem entsprechend bei Bronchialcatarrhen, Bronchitis, Asthma, sowie bei Pertussis (Keuchhusten) angewendet. Bei letzterer Erkrankung wird zuerst durch eine starke Gabe des Mittels Erbrechen eingeleitet und dann dasselbe in refracta dosi weitergegeben. Ueber die zweckmässigste Bereitungsweise eines wirksamen Auszugs in Form des bei den Amerikanern so sehr beliebten Fluidextractes wird noch gestritten. Von einer Seite wird empfohlen, die officinellen Theile der Pflanze mittelst einer Lösung von 30 g. Borax in 1500 g. Wasser zu erschöpfen und diesen Auszug, welcher natürlich auch die harzigen Bestandtheile gelöst enthält, zur gewünschten Consistenz einzudampfen. Von anderer Seite wird behauptet, dass eine gute Vorschrift zu einem Auszug, der alle wirksamen Stoffe enthalte, noch zu finden sei. Nur soviel könne gesagt werden, dass Alkohol der *Grindelia* nicht alle ihre wirksamen Stoffe zu entziehen im Stande sei. Ob diese mehr in dem Harze, oder in dem Saft oder in beiden zu suchen seien, bleibe vorläufig unentschieden. Alles in Allem genommen, wird von *Grindelia* heute Aehnliches versichert, wie vor einigen Jahren von *Quebracho*. (*The Detr. Therap. Gaz.*) Dr. V.

**Heilwirkung des Sauerstoffs.** — Während bei uns gegenwärtig Wasserstoffsuperoxyd zur Verstäubung in Krankenzimmern, zur Wundbehandlung u. s. w. lebhaft empfohlen wird, wendet man jenseits des Oceans neuerdings Inhalationen von Sauerstoffgas als Heilmittel an, und zwar mit einem ganz geringen Procentsatz Luft gemischt täglich zwei Inhalationen von je 20 bis 45 Liter. Die Wirkungen bestehen in einer Vermehrung des Appetits, geringer Erhöhung der Körperwärme, vorübergehender Vermehrung der

rothen Blutkörperchen und des Hämoglobins, Zunahme des Körpergewichts.

Der Stoffwechsel in den Geweben wird angeregt und die Harnstoffausscheidung vergrößert. Bei der Behandlung der Bleichsucht mit Eisen gewähren Sauerstoffeinathmungen eine schätzenswerthe Unterstützung, und bekunden einen ähnlichen Einfluss wie die Hydrotherapie.

Auch als werthvolles symptomatisches Mittel sollen sich die Sauerstoffinhalationen bewähren, nämlich bei Erbrechen, welches dadurch in allen jenen Fällen gestillt wird, welchen keine organische Erkrankung zu Grunde liegt. (*The Detr. Therap. Gaz.*)

Dr. V.

**Eine Anwendung des Jodoform.** — Zu den zahlreichen und mannigfachen Fällen der medicinischen Verwendung des Jodoforms hat sich ein neuer gesellt. In englischen und amerikanischen Fachblättern wird dieses Mittel jetzt nämlich auch zur Behandlung chronischer Hautübel empfohlen, besonders bei Impetigo larvalis auch in denjenigen Fällen, wo ein milchiges Secret reichlich fließt. Die vorhandenen Borken werden durch Baden mit lauem Seifenwasser entfernt, die nun erscheinende Fläche abgetrocknet, mit feinstem Jodoformpulver oder mit einer Mischung von diesem mit Stärkmehl eingestäubt, ein mit Glycerin getränkter Lappen leicht darüber gelegt und das ganze Verfahren etwa alle zwei Stunden wiederholt. Nach einem oder zwei Tagen zeigte sich stets erhebliche Besserung und bald kam es in den Versuchsfällen zu vollständiger Heilung. (*The Detr. Therap. Gaz.*)

Dr. V.

**Vorkommen und Gewinnung von Strontianit in Westfalen.** — So lange der Strontian nur in der Pyrotechnik Verwendung fand und der Verbrauch ein verhältnissmässig geringer war, lag kein Bedürfniss vor, nach grösseren Mengen des Minerals zu suchen. Als jedoch das von Dubrunfant und Leplay schon im Jahre 1849 erfundene, aber nicht in die Praxis übertragene Verfahren, den Zucker aus Melasse durch Strontian zu gewinnen, im Laufe des letzten Jahrzehnts von den Zuckerfabriken wieder aufgenommen wurde, konnte die für eine Fabrikation in grösserem Maassstabe nöthige Menge nicht beschafft werden. Emil Venator in Aachen erhielt deshalb vor einigen Jahren von der Dessauer Zucker-Raffinerie, der es zuerst gelang das neue Verfahren practisch zu verwerthen, den Auftrag, die Natur des Vorkommens von Strontianit in Westfalen näher zu erforschen, um zu erfahren, ob eine vermehrte Gewinnung zu ermöglichen sei. Diesem mit bestem Erfolge ausgeführten Auftrage verdankt auch das vorliegende recht interessante, mit einer lithographirten Tafel

(Profile aus den Strontianitgängen im Münsterlande) ausgestattete Schriftchen sein Entstehen.

Der Strontianit, die natürliche kohlensaure Strontianerde, ist eines der wenigen Minerale, deren bis jetzt bekanntes Vorkommen in grösserer Menge auf ein einziges Terrain beschränkt ist; dasselbe liegt der Hauptsache nach zwischen Hamm und Münster in Westfalen und umfasst eine Fläche von etwa 24 Quadratmeilen. Früher sehr primitiv betrieben, geschieht jetzt der Abbau in kunstgerechterer Weise; eine der ausgiebigsten Gruben ist die zu Ehren des Directors der Dessauer Zucker-Raffinerie benannte Dr. Reichardt'sche Grube, in der Gänge bis 3 Meter Mächtigkeit vorkommen; sie producirt jährlich gegen 60,000 Centner reines Mineral. (*Seperatabdruck aus der „Berg- und Hüttenzeitung.“*) G. H.

**Wasserstoffsuperoxyd.** — Auf das Wasserstoffsuperoxyd und seine ausgezeichnete Verwendbarkeit in der Technik sowohl, wie in der Medicin, macht P. Ebell in Hannover (Repertor. anal. Chem. II, 2) wiederholt aufmerksam.

Bezüglich der technischen Verwendung erscheint das  $\text{H}^2\text{O}^2$  geeignet, die „Rasenbleiche“ vollständig zu ersetzen, es empfiehlt sich insbesondere aber als Bleichmittel für Stoffe thierischer Abkunft, zum Bleichen der Haare, der Federn, speciell der Straussenfedern, und der Seide. Eine ganze Anzahl der neuerdings aufgetauchten „Haarentfärbemittel“, wie Gold-Feeen-Wasser, Auricone, Golden Hairwater u. s. w. enthalten als wirksamen Bestandtheil das  $\text{H}^2\text{O}^2$ .

Die Verwendung des  $\text{H}^2\text{O}^2$  für medicinische Zwecke war bisher nur eine geringe, weil reine haltbare Lösungen für billigen Preis nicht zu erhalten waren. Der Preis ist zur Zeit kein Hinderniss mehr für seine Verwendung, und die Zersetzbarkeit des  $\text{H}^2\text{O}^2$  ist auch eine beschränkte; verdünnte Lösungen halten sich, vor Licht geschützt und bei einer Temperatur von nicht über  $25^\circ\text{C}$ ., Monate lang. In früherer Zeit mag freilich manches zu Wasser gewordene  $\text{H}^2\text{O}^2$  zu falschen Schlüssen geführt haben. Es lässt sich annehmen, dass das  $\text{H}^2\text{O}^2$  in gleicher Weise wie Chlor, Brom, übermangansaures Kali den kleinsten Organismen (Bakterien) gegenüber sich als Gift verhält; exacte vergleichende Versuche hierüber sind bei der Wichtigkeit des Gegenstandes sehr zu wünschen. Versuche mit Hefeculturen ergaben sehr günstige Resultate und lieferten den Beweis, dass selbst in grosser Verdünnung Hefe durch  $\text{H}^2\text{O}^2$  bleibend getödtet wird.

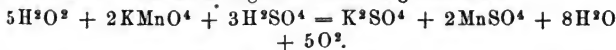
Für die Brauchbarkeit des  $\text{H}^2\text{O}^2$  bei der Behandlung von Wunden, und zwar bei syphilitischen, skrophulösen und tuberculösen Geschwüren liegen bereits günstige Erfahrungen aus der Praxis eines in Hannover ansässigen Arztes vor. Bei Operationen

und Verbänden wird das verdünnte  $\text{H}^2\text{O}^2$  wahrscheinlich als Spray gute Dienste leisten, was angesichts der üblen Wirkungen, welche Carbolsäure-Spray oft auf den Operateur wie den Patienten äussert, von Wichtigkeit sein würde.

Die grossen Vorzüge, welche das  $\text{H}^2\text{O}^2$  allen anderen Desinfectionsmitteln gegenüber hat, sind: 1) Völlige Geruchlosigkeit. 2) Sauerstoffabgabe ohne etwas anderes, als reines Wasser zu hinterlassen. 3) Abwesenheit einer schädlichen Einwirkung auf den Organismus.

Ein zweiter Gesichtspunkt für die Verwendung des  $\text{H}^2\text{O}^2$  als Desinfectionsmittel bietet sich in der Desinfection der Krankenzimmer, allgemein in der Luftverbesserung. Es würde sich empfehlen, versuchsweise Sprühregen von verdünntem  $\text{H}^2\text{O}^2$  vermittelt eines Refraichisseurs zu erzeugen.

Das Wasserstoffsuperoxyd wird schon seit mehreren Jahren fabrikmässig dargestellt und ist jetzt zu billigem Preise zu haben; die Darstellungsweisen weichen wenig von einander ab, sie gehen sämmtlich von der oxydirenden Einwirkung des Bariumsuperoxyds auf das Wasser aus. Es entstehen jedoch immer nur Lösungen mit einem Gehalt bis zu 5 Procent an  $\text{H}^2\text{O}^2$ ; die Abscheidung des reinen  $\text{H}^2\text{O}^2$  gelingt ziemlich schwer, hat aber auch nur für wissenschaftliche Zwecke Werth. Die deutschen Fabriken liefern jetzt zumeist ein Präparat mit 3 Gewichts- = 10 Volumprocenten  $\text{H}^2\text{O}^2$ ; für die medicinische Verwendung dürfte es sich empfehlen, einen Minimalgehalt an activem Sauerstoff festzusetzen. Zur quantitativen Prüfung auf denselben bedient man sich des von Wislicenus angegebenen titrimetrischen Verfahrens: 5 C. C. der Superoxyd-Lösung mit 15 C. C. verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) versetzt, werden mit einer Lösung von Kaliumpermanganat, deren Titre genau z. B. durch  $\frac{1}{10}$  Normal-Oxalsäure festgestellt worden ist, so lange versetzt, bis eine sich einige Minuten haltende, schwache Röthung bleibt und es wird dann nach folgender Gleichung berechnet:



(*Repert. anal. Chem. und Pharm. Centralh.*)

G. H.

**Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds.** — Wenn man, nach einer Beobachtung von Dr. K. Stammer, in einer nicht zu concentrirten Lösung eines Schwefelsäuresalzes durch basisch essigsäures Bleioxyd (Bleiessig) einen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd entstehen lässt und dann einen Ueberschuss des Fällungsmittels hinzufügt, so löst sich der Niederschlag vollkommen wieder auf. Das schwefelsaure Bleioxyd ist demnach in Bleiessig löslich, nicht aber in Bleizuckerlösung, denn, fügt man zur Auflösung des Niederschlages Essigsäure, so wird das Bleisulfat

wieder ausgefällt. Auch der abfiltrirte und ausgewaschene Bleiniederschlag wird von Bleiessig leicht gelöst. (*Chem. Zeitg.* 1882. No. 4.) G. H.

**Acidum hydrobromicum.** — Die auch in den Arzneischatz eingeführte Bromwasserstoffsäure kommt im Handel von sehr verschiedener Concentration vor; J. Biel fand solche mit 49 %, 41 % bis herab zu 25 % wasserfreier Säure. Da es aber gewiss wünschenswerth ist, dass die Apotheker nur eine Säure von bestimmtem Gehalte dispensiren, so erscheint es am practischsten, der Bromwasserstoffsäure denselben Procentgehalt zu geben, wie der Chlorwasserstoffsäure, nämlich 25 %, weil die Aerzte mit diesem Gehalte durch die Salzsäure bereits vertraut sind.

Tabellen über den Gehalt an wasserfreier Säure sind bereits mehrfach veröffentlicht worden. Da dieselben aber theils sehr lückenhaft, theils unter sich nicht übereinstimmend sind, hat sich Biel aufs Neue der Mühe unterzogen, Gehaltsbestimmungen zu machen, woraus folgende Tabelle, gültig für 15° C., resultirte:

1 %	1,0082	14 %	1,110	27 %	1,229	39 %	1,362
2 -	1,0155	15 -	1,119	28 -	1,239	40 -	1,375
3 -	1,0230	16 -	1,127	29 -	1,249	41 -	1,388
4 -	1,0305	17 -	1,136	30 -	1,260	42 -	1,401
5 -	1,038	18 -	1,145	31 -	1,270	43 -	1,415
6 -	1,046	19 -	1,154	32 -	1,281	44 -	1,429
7 -	1,053	20 -	1,163	33 -	1,292	45 -	1,444
8 -	1,061	21 -	1,172	34 -	1,303	46 -	1,450
9 -	1,069	22 -	1,181	35 -	1,314	47 -	1,474
10 -	1,077	23 -	1,190	36 -	1,326	48 -	1,490
11 -	1,085	24 -	1,200	37 -	1,338	49 -	1,496
12 -	1,093	25 -	1,209	38 -	1,350	50 -	1,513
13 -	1,102	26 -	1,219	.			

(*Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, 1882. No. 1.)

G. H.

**Structur der Stärkekörner.** — Es ist nicht möglich, von der Abhandlung, die A. Meyer der auf dem Gebiete der Pflanzen-Physiologie als eifriger Forscher wohl bekannte Verf. als eine vorläufige Mittheilung aus einer Monographie der Stärke betrachtet wissen will, ein kurzes Referat zu geben, zumal wenn auf die beigegebenen Abbildungen verzichtet werden muss. Es mögen aber folgende Sätze, die als sichere Thatsachen aus den Untersuchungen über die Stärke und Stärkebildner des Irisrhizoms (*Iris pallida* und *germanica*) hervorgehen, hier Platz finden.

1) Die Stärkebildner des Irisrhizoms gehen erst mit dem Tode der Zellen, welchen sie angehören, zu Grunde. 2) An den Stärkebildnern des Irisrhizoms findet nicht nur die Bildung, sondern auch die Lösung der Stärkekörner statt. 3) Es findet in den Zellen

sowohl innere als auch äussere Lösung der Stärkekörner statt.

4) Eine einfache Erklärung aller an den Stärkekörnern des Irisrhizoms beobachteten Erscheinungen gelingt nur unter der Annahme, dass die Stärkekörner durch Apposition von Substanz wachsen. (*Separatabdruck aus der „Botan. Zeitung.“*) G. H.

**Gentianose.** — Der relativ hohe Alkoholgehalt des Enzianbranntweins (der bekanntlich in der Weise gewonnen wird, dass man die frischen zerschnittenen Wurzeln von *Gentiana lutea* und anderer Species der *Gentiana* in Wasser bringt, gähren lässt und die Flüssigkeit destillirt) liess vermuthen, dass in den Wurzeln eine grössere Menge eines gährungsfähigen, voraussichtlich zur Gruppe der Zuckerarten gehörigen Körpers zu finden sein müsse.

Arthur Meyer hat sich eingehender mit diesem Gegenstande beschäftigt. Der frisch ausgepresste Saft der Wurzeln von *Gentiana lutea* wurde zuerst mit Alkohol von 95 % versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, die alkoholische Lösung mit Aether versetzt, der durch Aether gefällte syrupartige Niederschlag wieder mit kochendem Alkohol behandelt u. s. w. Verf. erhielt schliesslich einen krystallisirten Körper, den er „Gentianose“ nennt; die vollkommen weissen Krystalle (in dichte Gruppen verwachsene Täfelchen) schmecken nur wenig süss und lösen sich leicht in Wasser. Schmelzpunkt 210° C. Mit Hefe zusammengebracht gährt der Körper sofort, concentrirte Schwefelsäure bräunt denselben wie Rohrzucker, Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. Nach den Ergebnissen der Elementaranalyse ist dem neuen Körper die Formel  $C^{36}H^{66}O^{31}$  zu geben. (*Separatabdruck aus der „Zeitschr. f. physiol. Chemie.“*) G. H.

**Untersuchung von Spermaflecken.** — Um in Geweben oder dergl. Spermaflecke durch Aufsuchung der Spermatozoön sicher zu erkennen, verfährt Vogel, von der Longuet'schen Tinctionsmethode ausgehend, aber statt ammoniakalische Carmintinctur Schwefelsäure und Jod benutzend, in folgender Weise:

Der betreffende Fleck wird mit Wasser aufgeweicht und im feuchten Zustande mit dem Messer abgeschabt. Es ist räthlich, darauf zu achten, dass von dem Gewebe möglichst wenig mitgerissen wird. Einige Härchen schaden jedoch nichts, denn sie werden, wenn man das Geschabsel auf dem Objectglas mit einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, leicht von derselben aufgelöst. Nach zwei Minuten giebt man ein bis zwei Tropfen Jodtinctur (die officinelle Tinctur der Apotheken) dazu, rührt mit dem Glasstabe schonend um und legt ein grosses Deckglas auf. Um die stark dunkelbraune Schicht etwas durchsichtiger zu machen, kann man schwachen Druck anwenden, wenn man es nicht vorzieht, von dem Präparate auf andere Objectgläser kleinere Proben



zu vertheilen. Die Spermatozoën werden durch das in sehr fein vertheiltem Zustande sich ausscheidende Jod deutlich braun gefärbt und ihrer ganzen Grösse nach sichtbar.

Leider lassen sich nach dieser Methode, so gute und zuverlässige Resultate sie sonst giebt, keine Dauerpräparate für allenfallsige Demonstrationen vor Gericht herstellen; es gelingt zwar manchmal, durch Auswaschen der Schwefelsäure die Färbung der Objecte während drei Tagen zu erhalten, meist verschwindet sie aber schon nach 24 Stunden. (*Repert. analyt. Chem. I. No. 21.*)

G. H.

**Bestimmung der Schwefelsäure.** — Um ein schnelleres Absetzen und eine schnellere Filtration des gefällten schwefelsauren Baryts zu erzielen, schlägt Ziegeler vor, zu der noch heissen Flüssigkeit, nachdem das Füllen mit Chlorbaryum in gewöhnlicher Weise vollzogen ist, salpetersaures Silber zu setzen. Das sich ausscheidende Chlorsilber soll den schwefelsauren Baryt umhüllen, die Flüssigkeit sofort klären und diese sich sogleich filtriren lassen. Der Niederschlag auf dem Filter wird zuerst mit heissem Wasser ausgewaschen und dann das Chlorsilber mit concentrirtem Ammoniak ausgezogen. (*Pharm. Centralh., 1881. No. 50.*) G. H.

**Phosphorsäurebestimmung.** — Auf der im December v. J. in Halle von analytischen Chemikern abgehaltenen „Versammlung behufs Berathung der Methoden zur Bestimmung der verschiedenen Formen der Phosphorsäure“ wurde bekanntlich das von Prof. P. Wagner vorgeschlagene abgekürzte Verfahren der gewichtsanalytischen Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode zur Prüfung empfohlen.

In Folge dessen hat R. Kissling nachstehende vergleichende Phosphorsäurebestimmungen ausgeführt. Die nach der gewöhnlichen Methode (Fresenius) gemachten Bestimmungen sind mit „a“, die nach dem abgekürzten Wagner'schen Verfahren ausgeführten mit „b“ bezeichnet.

1) Angewandt je 50 C.C. einer Lösung, welche im Liter 10 g. präcipitirtes phosphorsaures Calcium (Leimkalk) enthält.

	$Mg^2P^2O^7$	$P^2O^5$	$P^2O^5$	
	g.	g.	Proc.	i. M.
a	{ 0,2470 0,2480	{ 0,1581 0,1587	{ 31,62 31,74	} 31,68
b	{ 0,2465 0,2460	{ 0,1578 0,1574	{ 31,56 31,48	
				} 31,52

2) Angewandt je 50 C.C. einer Lösung, welche im Liter das lösliche von 7,5 g. mit HCl aufgeschlossenen Phosphorits enthält.

		Mg <sup>2</sup> P <sup>2</sup> O <sup>7</sup> g.	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> g.	P <sup>2</sup> O <sup>5</sup> Proc.	i. M.
Mit Abscheidung der SiO <sup>2</sup> .	a	{ 0,2970 0,2953	{ 0,1901 0,1890	{ 25,34 25,20	{ 25,27
Ohne Abscheidung d. SiO <sup>2</sup> , Mit Verjagung der HCl.	a	{ 0,2960 0,2960	{ 0,1894 0,1894	{ 25,26 25,26	{ 25,26
Ohne Abscheidung d. SiO <sup>2</sup> , Mit Verjagung der HCl.	b	{ 0,2960 0,2948	{ 0,1894 0,1887	{ 25,26 25,16	{ 25,21
Ohne Verjagung der HCl.	b	{ 0,2957 0,2960 0,2960	{ 0,1892 0,1894 0,1894	{ 25,23 25,26 25,26	{ 25,25

Aus den vorstehenden Zahlen lässt sich entnehmen:

1) Dass das abgekürzte Wagner'sche Verfahren Resultate liefert, welche von den nach der gewöhnlichen Methode erhaltenen nicht wesentlich abweichen.

2) Dass beim Aufschliessen des Phosphorits mit Salzsäure eine Abscheidung der Kieselsäure unnöthig ist, und dass auch die Salzsäure nicht verjagt zu werden braucht, wenn dieselbe nicht in allzugrossem Ueberschusse angewandt wurde. (*Chemiker Zeitg.* 1882. No. 4.) G. H.

**Bestimmung des Schwefels in Pyriten.** — Ohne die von Lange und Fresenius aufgestellten Methoden (vergl. Archiv d. Ph. Band 216, Heft 4) zum Aufschliessen der Pyrite bemängeln zu wollen, empfiehlt F. Böckmann noch das von Deutecom angegebene Verfahren der Aufschliessung mit chloresurem Kali und kohlen-saurem Natron in folgender Modification.

0,5 g. fein gepulverte Pyrite (ein Beuteln ist nicht absolut nothwendig) werden in einer grossen Platinschale mit 25 g. der bekannten Mischung von 6 Thln. kohlen-saurem Natron und 1 Thl. chloresurem Kali zuerst mittelst eines Platinspatels und dann durch gelindes Reiben mit einem Achatpistill recht gut gemengt. Als-dann schmilzt man über dem Gebläse. Die wässrige Lösung der Schmelze wird, um Verspritzen sicher zu vermeiden, zunächst in ein Becherglas gegossen und von da in ein hohes, überschüssige Salzsäure enthaltendes zweites Becherglas filtrirt. Nach dem Aus-waschen wird die Lösung mit Chlorbaryum heiss gefällt, einige Zeit erwärmt, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar geworden ist und alsdann direct filtrirt.

Nach diesem Verfahren kann man auch in Schwefelsäurefabriken mit Vortheile die Kiesabbrände auf ihren Schwefelgehalt unter-suchen; Verf. nimmt dazu etwa 2 g. fein gepulverte Abbrände auf 20 bis 25 g. der Chloratmischung. (*Zeitschr. f. anal. Chemie* XXI. Heft 1.) G. H.

**Bestimmung des Nicotins im Tabak.** — In einer grösseren Abhandlung „Beiträge zur Chemie des Tabaks“ unterwirft R. Kissling die bisherigen Methoden der Nicotinbestimmung (von Schlösing, von Nessler, von Henry und Boutron, von Wittstein, von Dragendorff, von Liecke etc.) einer kritischen Besprechung und beschäftigt sich besonders mit der Schlösing'schen und Dragendorff'schen Methode eingehender insofern, als er diese Methoden durchprobirte. Die erstere giebt nach des Verf. Versuchen deshalb keine genauen Resultate, weil es vorkommen kann, dass Ammoniak als Nicotin in Rechnung gebracht wird, was, wenn es auch nur sehr geringe Mengen wären, doch um so schwerer ins Gewicht fällt, als das Aequivalent des Nicotins dasjenige des Ammoniaks um das  $9\frac{1}{2}$ -fache übertrifft. Ein weiterer sehr erheblicher Uebelstand dieser Methode liegt darin, dass die Titration des Nicotins in einer trüben, grün oder grünlichbraun gefärbten Flüssigkeit ausgeführt werden muss.

Die Dragendorff'sche Methode, Titriren mit Kaliumquecksilberjodid, übertrifft scheinbar alle übrigen an Einfachheit, sie ist aber unbrauchbar, weil sie auf die Essigsäure (und auch noch andere organische Säuren), die in fermentirten Tabaken immer enthalten ist, keine Rücksicht nimmt, so wie zum Titriren eine völlig klare Flüssigkeit voraussetzt, was aber nicht zu erreichen ist.

Verf. hat folgende Methode ausgearbeitet und damit sehr gute Resultate erzielt. Der Tabak wird, wenn er noch unbearbeitet ist, entrippt, zerschnitten, hierauf bei  $50-60^{\circ}\text{C}$ . 1 bis 2 Stunden lang getrocknet und in ein gröbliches möglichst gleichmässiges Pulver verwandelt. 20 g. dieses Pulvers werden mit 10 C.C. einer verdünnten alkoholischen Natronlösung (6 g. Natronhydrat in 40 C.C. Wasser gelöst und 60 C.C. 95 % Weingeist) sorgfältig durchfeuchtet, in eine Filtrirpapierhülse gebracht und in einer Tollens'schen Extractionsröhre mit etwa 100 C.C. Aether während 2 bis 3 Stunden extrahirt. Der Aether wird behutsam und nicht ganz vollständig abdestillirt, der Rückstand mit 50 C.C. einer sehr verdünnten Natronlösung (4 Natronhydrat auf 1000 Wasser) versetzt und nun der Destillation im Dampfstrom unterworfen. Die Destillation wird möglichst energisch betrieben und so lange fortgesetzt, bis 400 C.C. Destillat gewonnen sind. Je 100 C.C. des Destillats werden gesondert aufgefangen und einzeln mit Schwefelsäure unter Anwendung von Rosolsäure als Indicator titirt.

Verf. führt die Resultate einer grossen Reihe von Nicotinbestimmungen auf und zeigt an zahlreichen Paralellbestimmungen, dass seine Methode an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig lässt; indess macht er noch auf folgende wichtige, seither aber zu wenig beachtete Gesichtspunkte aufmerksam. 1) Der Nicotingehalt vieler (wahrscheinlich aller) Tabakssorten schwankt innerhalb sehr weiter Grenzen, so dass die sich vielfach in der Literatur findenden be-

stimmten Zahlenangaben über den Nicotingehalt dieser oder jener Tabakssorte völlig werthlos sind; sie geben weiter nichts an, als den Nicotingehalt der untersuchten Tabaksprobe. 2) Der Nicotingehalt einer Tabakssorte variirt nicht nur nach den verschiedenen Ernten, es finden sich vielmehr auch erhebliche Unterschiede innerhalb des nämlichen Jahrgangs, der nämlichen Partie, ja sogar innerhalb einer und derselben Packung. 3) Bei den fermentirten Tabaken scheint ein gewisser Zusammenhang zwischen Nicotin- und Saftreichthum zu bestehen, so dass im Allgemeinen die trocknen dünnen, sogenannten strohigen Tabaksblätter relativ nicotinarm, die dicken saftreichen, sogenannten fettigen oder schmalzigen nicotinreich sind. (*Zeitschr. f. anal. Chemie*, XXI. Heft 1.)

Hieran anschliessend mag gleich noch die Methode der Bestimmung des Nicotins in Tabaken Erwähnung finden, die J. Skalweit erst ganz kürzlich (*Chem. Zeitg.*, 1881, No. 7) veröffentlicht hat. Sie ist eine Verbesserung des von S. früher empfohlenen Verfahrens (vergl. *Archiv*, Band 219, S. 36 u. f.) nach der Richtung hin, dass es jetzt leicht gelingt, Nicotin ganz frei von Ammoniak ins Destillat überzuführen.

Man wägt (S. Arch. Bd. 220. S. 113) 20,25 g. fein gepulverten und 50° C. getrockneten Tabak ab, befeuchtet mit 10 C.C. Normal-Schwefelsäure (1 C.C. = 0,049 H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>), spült dieselben mit 20 C.C. 98 % Alkohol in einem Kolben und kocht 2 Stunden am Rückflusskühler, lässt erkalten, giesst in einen 250 C.C. fassenden Messkolben, spült mit absolutem Alkohol nach, füllt bis zur Marke auf und schüttelt mehrere Male gut durch. Nach 6 bis 12 Stunden ist die über dem Tabak stehende Lösung klar. Man pipettirt 100 C.C. heraus, bringt dieselben nach und nach in das Destillirkölbchen, verdampft die Hauptmenge des Alkohols und destillirt im Schwefelsäurebade nach Hinzufügung von Kalilauge im Wasserstoffstrome weiter. Der Wasserstoff muss selbstverständlich durch Waschen in Wasser von übergerissener Säure vollständig befreit sein. Das Destillat wird mit Zehntel-Normalschwefelsäure (1 C.C. = 0,0162 g. Nicotin = 0,0049 g. H<sup>2</sup>SO<sup>4</sup>) titirt. Die Anzahl der verbrauchten C.C. durch 5 getheilt geben die Procente Nicotin des untersuchten Tabaks. G. H.

**Ueber Kaliumchlorat in der Kinder-Therapie** kommt Zuber in einem Artikel in der Gazette hebdomadaire wegen der Gefahren des Gebrauches von Kaliumchlorat in grossen Gaben zu folgenden Schlussfolgerungen:

Wenn man die Leichtfertigkeit bedenkt, mit welcher man im Allgemeinen für dies angeblich harmlose Mittel in übertriebener Vorliebe eingenommen ist, so darf man erstaunen, dass Fälle mit tödtlichem Ausgange nicht öfter vorkommen. Hofmeir sagt, dieselben würden sich jetzt wohl schon vermehren, weil nun die Aufmerksamkeit nach dieser Seite hingelenkt ist. Es sei zu wünschen,

dass das Kaliumchlorat in den Apotheken nur auf ärztliche Verordnung hin abgegeben wird und der Arzt selbst gewisse Gaben nicht überschreitet; ungefähr in folgenden Grenzen, welche von Jacobi vorgeschlagen wurden:

Kinder von einem Jahre und darunter: 1,25 g. pr. Tag.

Kinder von 2 bis 3 Jahren 2 g. pr. Tag.

Erwachsene . . . . 6—8 g. pr. Tag.

Unter diesen Bedingungen könne man fortfahren, ohne Besorgniss dieses Arzneimittel zu gebrauchen, das so ausgezeichnete Dienste gethan hat und noch thut. Es sei eine tadelnswerthe Uebertreibung, mit Marchand zu verlangen, dass es ganz aus der Therapie verbannt werde. (*Journal des Sciences médicales de Lille*. 11. 1881. pag. 780.) C. Kr.

**Ueber Vergiftung durch Kaliumchlorat** sagen Brouardel und l'Hôte, dass neuere Arbeiten die Aufmerksamkeit der Aerzte auf Zufälle lenkten, welche das Einnehmen von Kaliumchlorat zur Folge haben kann. Kaliumchlorat in relativ kleinen aber oft wiederholten Gaben und in nicht allzugrossen Zwischenpausen eingenommen, wirkt oft äusserst gefährlich und vermag selbst den Tod herbeizuführen.

Verf. halten es für nöthig, dass die giftige Eigenschaft des Mittels mehr bekannt wird; dieses Mittels, welches man gewöhnlich und täglich verordnet, ohne die zu nehmende Menge immer genau vorzuschreiben. Seit etwa dreissig Jahren ist das Mittel besonders bei Bräune und Entzündungen im Munde eingeführt worden. Anfangs äusserst vorsichtig angewandt, wurde es nach und nach immer häufiger verordnet. Regnault und Lasèque führen zum Nachweise, wie rasch die Beliebtheit des Mittels stieg, an, dass in den Civilspitälern von Paris von fünf zu fünf Jahren betrachtet, sein jährlicher Verbrauch in folgender Weise stieg:

1855 = 38 Kilog.

1860 = 184 -

1865 = 245 -

1870 = 354 -

1875 = 419 -

Sie fügen hinzu, dass die Zeit erst noch kommen müsse, die dem Kaliumchlorat den wahren Werth wieder beilegt, den es vermöge seiner Eigenschaften wirklich verdient. Die Störungen, welche sich in den Leichen der durch Kaliumchlorat Vergifteten und in den Körpern der ihm erlegenen Versuchsthiere sich zeigten, waren: Das Blut erschien flüssig, bildete kein Gerinnsel, war schwarz, dick und klebrig. Die Kügelchen erschienen intact. Die dunkle Farbe rührt von der Bildung von Methämoglobin her, wie es Hoppe-Seyler durch Untersuchung mit dem Spectroscop nachwies. Die Milz war angeschwollen und chocoladefarben. Das

Parenchym der Nieren zeigte sich intact, sie waren jedoch einigemal etwas geschwollen und ihre Röhren durch cylindrische Massen von Pigment verstopft.

Verf. untersuchten die Eingeweide eines Kindes, welches man wegen eines Halsleidens eine Lösung von 7—8 g. Kaliumchlorat hatte nehmen lassen. Da das Kaliumchlorat sich leicht bei den Bedingungen, unter denen man bei toxicologischen Analysen arbeitet, in Chlorür umwandelt und dieses sich normal im Organismus besonders als Chlornatrium findet, so verfahren die Verf. nach einer besonderen Methode, die es ihnen ermöglichte, die Chlorüre zu entfernen, ohne dabei auf das Chlorat einzuwirken. Dies gelang ihnen durch Anwendung des Graham'schen Dialysators und konnten sie in der durch ihn erlangten Lösung mit Hülfe des empfindlichen Verfahrens von Fresenius das von den Chlorüren getrennte Kaliumchlorat nachweisen. Dieses Verfahren besteht bekanntlich darin, dass man die Kaliumchlorat enthaltende Flüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelsäure ansäuert, mit Indigolösung färbt, welche durch Hinzufügen von schwefliger Säure entfärbt wird, welche als eine Folge der Einwirkung der schwefligen Säure auf die Chlorsäure und dadurch vor sich gehende Bildung von Isatin (oxydirtem farblosen oder gelben Indigo) sich erklärt.

Die Verf. wandten noch ein anderes, gleichfalls sehr empfindliches Verfahren an, indem sie einen Strom reiner gasförmiger schwefliger Säure in die Kaliumchloratlösung leiteten, welcher vorher Argentumacetat zugefügt worden war. Es bildete sich Chlorsilber, welches an der Luft dunkel wurde und sich in Ammoniak löste. Auf beiden Wegen wurde also Kaliumchlorat nachgewiesen und dann noch zur Bestätigung das ganze Verfahren mit einer anderen, durch Maceration etc. in derselben Weise und unter genau denselben Bedingungen behandelten Organen eines Nichtvergifteten erhaltenen Lösung vorgenommen und dabei vollkommen negative Resultate erlangt. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 4. pag. 563. Extr. des Ann. d'hyg. 1881. 232.*) C. Kr.

**Krystallisirtes Hyoscyamin** herzustellen gelang Duquesnel, indem er das meist hierbei eingehaltene Verfahren in folgender Weise abänderte: Der feingemahlene Samen von *Hyoscyamus* wird mit siedendem durch Weinsteinäurezusatz schwach angesäuertem Alkohol erschöpft; die hierdurch erhaltene Tinctur wird abdestillirt und hinterlässt als Rückstand ein Extract, das aus 2 leicht zu unterscheidenden Theilen besteht: Der untere, schwerere syrupförmige, theilweise in Wasser lösliche, darin eine harzige beinahe feste Masse abscheidende Theil, und der andere viel leichtere Theil, welcher eine sehr reichliche Menge eines grünen Oeles enthält. Seit Geiger und Hesse das Hyoscyamin auffanden, wurde der erstere untere Theil zur Darstellung desselben von den meisten

Chemikern allein weiter verarbeitet und das bekannte meist amorphe mehr oder minder gefärbte, syrupförmige Product erhalten, welches durch seine verschiedengrosse Wirksamkeit sich bei seiner Anwendung als unzuverlässig erwies.

Verf. untersuchte nun den bisher wenig beachteten leichteren Theil des Rückstandes, welcher das grüne Oel enthält und fand, dass sich aus ihm eine beträchtliche Menge leichtkrystallisirenden Hyoscyamins gewinnen liess. Das grüne Oel wird mehreremal mit verdünnter Schwefelsäure behandelt, welche ihm das zweifellos an eine fette Säure gebundene Alkaloid entzieht.

Die saure Flüssigkeit wird fast vollständig mit Kaliumbicarbonat gesättigt, filtrirt und eingedampft. Der syrupförmige Rückstand wird nach dem Erkalten mit starkem Alkohol behandelt, der das gebildete Kaliumsulfat ungelöst zurücklässt. Man destillirt den Alkohol ab und verjagt dessen letzte Spuren durch Erwärmen auf dem Dampfbad. Das erhaltene Product wird mit Wasser zu einem hellen Syrup gelöst, dann Kaliumbicarbonat in geringem Ueberschusse zugesetzt und wiederholt mit Chloroform geschüttelt, welches sich mit dem frei gewordenen Alkaloid verbindet. Dieses Chloroform wird filtrirt, mit verdünnter Schwefelsäure in geringem Ueberschusse versetzt, das so gebildete Hyoscyaminsulfat durch reine Thierkohle entfärbt und bei sehr gelinder Wärme zu Syrupconsistenz abgedampft. Um hieraus das Alkaloid zu gewinnen, ist die Einwirkung der Alkalien zu vermeiden, da sie das Hyoscyamin leicht angreifen, so lange dasselbe nicht von den es begleitenden Verunreinigungen befreit ist.

Verf. versetzt deshalb das Sulfat mit Calciumcarbonat im Ueberschusse; dasselbe besitzt die Eigenschaft, durch einen verlängerten Contact das unbeständige Carbonat des Alkaloides in Freiheit zu setzen und in Folge dessen das Hyoscyamin. Man trocknet das Gemenge mit feinem Sand gemischt unter einer Glasglocke durch Schwefelsäure oder Aetzkalk. Dann erschöpft man es mit Chloroform, so lange dieses noch alkalisch wird. Das Chloroform wird bei sehr gelinder Wärme abdestillirt und dann freiwillig weiter verdampfen lassen, nachdem Toluol zugesetzt worden war, um die Verdunstung zu verzögern.

Das so erhaltene Hyoscyamin erscheint in langen farblosen Nadeln, sternförmig um einen Mittelpunkt herumkrystallisirt. Es löst sich in Wasser, dem es eine kräftig alkalische Reaction mittheilt; verbindet sich mit Säuren, besonders mit der Schwefelsäure zu einem neutralen krystallinischen, wenig zerfliesslichen Salze. Es ist ein stark Pupillen-erweiterndes Mittel, unter gleichen Bedingungen und mit ebenso grosser Energie wirkend wie Atropin. Da auch seine chemischen Eigenschaften sehr denen des Atropins gleichen, so darf man auf das Resultat der von Laborde in chemischer und physiologischer Hinsicht unternommenen Studien desselben

gespannt sein, ob die Ansicht verschiedener Chemiker, welche beide Alkaloide für identisch erklären, bestätigt oder verworfen wird. (*Répertoire de Pharmacie. No. 11. Tome 9. p. 510.*) C. Kr.

**Ein neues Verfahren der Chlorbestimmung im Harn**  
theilen Dr. Habel und Fernholz mit, welche fanden, dass die Methode von Salkowsky, Feder und Voit wohl die besten Resultate liefert, aber zu ihrer Ausführung zu viel Zeit erfordert. Sie fanden, dass man durch Titriren des mit Baryt versetzten angesäuerten Harns mit Silbernitrat eben so gute Resultate erlangt, als wenn man in neutraler Lösung nach dem Abdampfen titriert; auch verhindert die Anwesenheit des Silbers nicht das nachher folgende Titriren des Harnstoffes mit Quecksilberlösung. Die Verfahrensweise ist: 15 C.C. Harn werden mit Baryt neutralisirt, dann mit 10 Tropfen verdünnter Salpetersäure von 1,119 spec. Gew. angesäuert und so lange von einer Silberlösung (1 C.C. = 0,01 g. Chlornatrium) zugesetzt, als Chlorsilber gefällt wird; dann filtrirt man eine kleine Menge in ein Gläschen ab und versucht, ob dieselbe sich noch auf Zusatz von 1—2 Tropfen der Silberlösung trübt. Ist die Trübung sehr bemerkbar, so fügt man zu der Versuchsflüssigkeit 1 C.C. Silberlösung, macht eine neue Probe und fährt so fort, bis die gebildete Trübung durch 2 Tropfen Silberlösung wenig bemerkbar ist. Man filtrirt ab und fügt zu der filtrirten Flüssigkeit 2 Tropfen einer einprocentigen Chlornatriumlösung. Ist in diesem Falle die Trübung dieselbe, wie die mit den 2 Tropfen Silberlösung verursachte, so ist das Titriren beendet. Man fügt nun zu einer neuen mit 10 Tropfen Salpetersäure angesäuerten Probe eine gleiche Zahl C.C. der Silberlösung, wie sie bei dem ersten Versuch war gebraucht worden, und vergleicht in der abfiltrirten Lösung die Stärke der Trübung, welche durch 2 Tropfen Silberlösung und durch 2 Tropfen der einprocentigen Kochsalzlösung erhalten wurde. Ist die Trübung durch das Chlornatrium die stärkere, so fügt man noch mindestens 5 C.C. Silberlösung zu und vergleicht die Trübungen in der abfiltrirten Lösung. Man fügt hierauf noch eine der zwischen den zwei letzten Punkten gefundenen Differenz entsprechende Menge Silberlösung zu und hält an, sobald eine gleiche Menge Silber und Chlornatrium eine gleichstarke Trübung in der filtrirten Flüssigkeit hervorbringt. (*Répertoire de Pharmacie. No. 11. Tome 9. p. 516.*) C. Kr.

**Ueber das Aufsuchen von Brom in Harn** sagt Bureau, dass er neuerdings veranlasst wurde, dasselbe in dem Harn einer Kranken aufzusuchen, die durch eine lang fortgesetzte Behandlung mit Bromkalium üble Folgen verspürt hatte. Seit etwa 15 Tagen war mit dem Einnehmen des Bromkaliums aufgehört worden. Der



verdächtige Harn wurde, nachdem er schwach angesäuert worden war, mit Schwefelkohlenstoff und unterchlorigsaurem Kalke behandelt. Ein hierauf folgendes Umschütteln gab eine ausreichend intensive orangegelbe Färbung, um dadurch die Anwesenheit von Brom sicher nachzuweisen. Acht Tage später gab derselbe Versuch kein Resultat mehr, indem in der Zwischenzeit alles Brom aus dem Organismus eliminirt worden war.

Verf. erhielt gleichgute Resultate der Versuchsweise, indem er ein Gemenge von sehr wenig Jod und Brom nach dieser Methode untersuchte. Durch Zufügen kleiner Mengen von unterchlorigsaurem Kalke erhielt er zunächst die charakteristische violette Farbe des Jodes. Der Zusatz einer grösseren Menge des Reagenzes zerstörte diese Jodfärbung und liess das Brom mit seiner es auszeichnenden orangegelben Farbe hervortreten. (*Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique. No. 11. 1881. pag. 522.*)  
C. Kr.

**Zum Aufsuchen kleinster Mengen von Eiweiss im Harn** verfährt man nach Bretet am besten, indem man den mit etwas verdünnter Essigsäure versetzten Harn mit reinem Natriumsulfat sättigt, die filtrirte Flüssigkeit in ein Reagensrohr bringt und nur den oberen Theil desselben während einiger Augenblicke zum Sieden erhitzt; es bildet sich alsdann eine leichte Trübung, welche sich von der klaren unteren Flüssigkeit deutlich abhebt, besonders wenn man die Röhre gegen einen dunklen Hintergrund betrachtet. Diese empfindliche Reaction lässt doch bisweilen noch Zweifel zu, besonders bei Harn, der selbst durch wiederholtes Filtriren nicht hell werden will, in welchem Falle auch das geübteste Auge mit der Entscheidung zögert.

Verf. fügt in diesem Falle, um die Frage zu entscheiden, der Mischung ein wenig Salpetersäure zu, taucht den Reagircylinder in siedendes Wasser und lässt ihn 15—20 Minuten darin; war Eiweiss wirklich vorhanden, so erscheinen nach diesem Zeitraume Flocken, welche in der klaren Lösung schwimmen und mit dem Erkalten sich immer deutlicher abscheiden. (*Répertoire de Pharmacie. No. 11. Tome 9. pag. 517.*)  
C. Kr.

**Ueber Terpenthinöl als Gegengift des Phosphors** hat Dr. Mâreau eine grosse Zahl von Versuchen gemacht und ist durch die erhaltenen Resultate zu folgenden Schlussfolgerungen gelangt: Der in den Organismus eingeführte Phosphor oxydirt sich darin auf Kosten des Blutes, um sich in eine seiner Verbindungen mit dem Sauerstoffe (Unterphosphorige-, Phosphorige- und Phosphorsäure) umzuformen.

Der Tod wird nicht durch diese Sauerstoffverbindung herbeigeführt, sondern durch die Umbildung des Phosphors in eben diese

Sauerstoffverbindung; es erfolgt Stillstand des Athmens, weil diese Umformung eine beträchtliche Menge Sauerstoff des Blutes erfordert und überdies die angegriffenen Blutkörperchen keinen Sauerstoff mehr aufzunehmen vermögen. Gewöhnliches Terpenthinöl verhindert den Phosphor giftig zu wirken, weil es sich der Oxydation desselben widersetzt, indem es mit ihm eine oder mehrere Verbindungen eingeht, welche alle, ohne Wirkung, nicht sauerstoffgierig, nicht giftig, aber durch den Harn eliminirbar sind. Die Terebinthinophosphorige Säure ist die bemerkenswerthe dieser Verbindungen. Um wirksam zu sein, muss das Terpenthinöl activen Sauerstoff enthalten; da dies beim rectificirten Terpenthinöl nicht der Fall, so erklärt sich hieraus die Erfolglosigkeit der Anwendung desselben als Gegengift.

Nach Rommeläre erzeugen bereits 15—30 Centig. Phosphor in den Magen eingeführt Vergiftung mit tödtlichem Erfolge. Man lässt dagegen das Terpenthinöl am besten ohne Vehikel in Gaben von 1 g. jede halbe Stunde, während 2—3 Stunden, dann in grösseren Zwischenpausen, je nach dem Befinden des Kranken nehmen. Hierbei muss jeder Alkoholgenuss unterbleiben. Zum Trinken sind schleimige Getränke und Wasser zu empfehlen. (*Répertoire de Pharmacie. No. 11. Tome 9. pag. 523. Revue de Therap. méd. — chir.*) C. Kr.

**Die giftige Wirkung von Samen der *Euphorbia Lathyris* (L.)** beobachteten Sudour und Caraven-Cachin bei einem neunjährigen Kinde, welches durch den Genuss mehrerer dieser Samen schwer erkrankte. Eine Behandlung mit adstringirenden Mitteln und Opium brachte dem Patienten bald Erleichterung. Der Vorfall bestimmte jedoch die Verf. zu Versuchen an sich selbst, durch welche sie sich überzeugten, dass die Samenkörner der *Euphorbia Lathyris* zu den heftig wirkenden Abführmitteln gehören. Die Körner zeigen sich nicht gleichstark in ihrer abführenden Eigenschaft.

Fast immer geht dieser abführenden Wirkung ein Erbrechen voraus, selbst wenn nur wenige Körner genommen wurden. Die Wirkung erfolgt nach 45 Minuten, kann jedoch auch viel später, sogar erst nach 3 Stunden eintreten. Die Körner wirken reizend auf die Schleimhäute der Verdauungswege, auf den Dickdarm und ausserdem bei lange fortgesetztem Kauen, wobei sie ein der Halsentzündung ähnliches Leiden hervorrufen. In starken Gaben können die Samen giftige Wirkungen hervorbringen, indem sie Frost mit Erbrechen und Diarrhöe, Aufregung, nervöse Zufälle, Schwindel und Phantasiren erzeugen. Eine Behandlung mit Opium ist das beste Verfahren hiergegen.

Die in verschiedenen medicinisch-botanischen Werken normirte Gabe von 6—12 Samen erweist sich als zu gross, sie würde

heftige Magen- und Darmbeschwerden hervorrufen. Das heftig wirkende, in seiner Gabe schwer bestimmbare Mittel, sollte in keinem Fall in der Heilkunde Anwendung finden. (*Répertoire de Pharmacie. No. 11. Tome 9. pag. 525.*) C. Kr.

**Carbolsäure von ihrer rothen Färbung zu befreien** gelingt nach einer von Yvon der Société de Pharmacie gemachten Mittheilung leicht auf folgende einfache Weise: Man löst die rothgefärbte Säure in ihrem gleichen Gewichte Glycerin. Die so erhaltene Lösung ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar. In der Ruhe jedoch sammelt sich auf der Oberfläche eine mehr oder minder dicke Schicht, welche alle färbende Materie enthält und durch Filtriren über etwas Baumwolle oder einfaches Decantiren entfernt werden kann. (*L'Union pharmaceutique. No. 11. Tome 22. pag. 505.*) C. Kr.

**Von Quecksilberoxyd** untersuchte Comère verschiedene Proben und war erstaunt über deren verschiedene Färbung. Er suchte die Ursache dieser Ungleichmässigkeit zu erforschen und fand, dass bei der bekannten Bereitungsweise des Quecksilberoxydes durch Füllen einer Quecksilbersublimatlösung mit Aetzkali im Ueberschusse, Waschen und Trocknen des erhaltenen Niederschlages bei sehr gelinder Wärme, die hellere oder dunklere Farbe dieses Niederschlages sehr von der Temperatur abhängt, bei welcher die Fällung vorgenommen wurde. Ein Ueberschuss von Aetzkali ist immer nöthig, um ein reines von basischem Quecksilberchlorür freies Oxyd zu erhalten. Werden die Lösungen von Sublimat und Aetzkali, beide bei gewöhnlicher Temperatur verwendet, so ist das erhaltene Product hellgelb.

Nimmt man eine Sublimatlösung von 50—60° und eine Aetzkalilösung von der Temperatur der Umgebung, so erhält man einen orangefarbigten Niederschlag. Wird die zum Sieden erhitzte Quecksilbersalzlösung mit Aetzkali gefällt, so erhält man ein noch dunkler gefärbtes Oxyd und lässt sich so durch Wechseln mit der Temperatur der Lösungen die Farbe des erhaltenen Productes beliebig ändern. Man kann auch die Farbe des gelben Niederschlages umändern, indem man das in der Kälte gefällte Oxyd mit einer hinreichend grossen Menge des verwendeten Wassers erhitzt. Je länger dieses Erwärmen dauert, um so dunkler wird die Farbe des Oxydes werden, doch wird sie nie so dunkel, wie sie das in der Siedhitze gefällte Oxyd erlangt. Die Temperatur des beim Auswaschen des Niederschlages verwandten Wassers hat gleichfalls merklichen Einfluss auf die Farbe desselben. Es lässt sich hierbei nicht annehmen, dass diese Erscheinung einer theilweisen Zersetzung zugeschrieben werden könne, da das Oxyd unter 500° keine Veränderung erleidet. Gewisse Proben Quecksilberoxyd zeigen eine

bräunliche Farbe, welches nach des Verf. Ansicht der ungenügenden Menge Aetzkali zuzuschreiben ist, die zur Fällung genommen wurde. In allen dunkelgefärbten Oxyden constatirte er die Gegenwart von basischem Quecksilberchlorür. (*L'Union pharmaceutique. No. 11. Tome 22. pag. 506. Soc. de Ph. du Sud-Ouest.*)  
C. Kr.

**Für Crotonöl** ist nach Julliard dessen Löslichkeit in Alkohol von mehreren Autoren verschieden angegeben worden. Die Untersuchung einiger Proben dieses Oeles gaben ihm bestätigende Resultate. Durch ein auf einanderfolgendes Behandeln mit diesem Lösungsmittel können dem Crotonöle alle wirksamen, scharfen, hautröthenden und abführenden Eigenschaften entzogen werden, so dass das hierbei zuletzt zurückbleibende Oel nach Desnoix ohne Schaden wie Olivenöl verwendet werden könnte.

Julliard vermochte nicht zu finden, dass ein Alkohol von 95% zwei drittel des Oeles auflöste. Nichts desto weniger versichern Chevallier und Baudrimont die Löslichkeit des Oeles in Alkohol von 40° Beaumé, was jedoch das Colleg von Dublin absolut verneint.

Julliard empfiehlt sehr das Oel in den Apotheken selbst zu bereiten, da es schwer sei, aus dem Handel es immer in gleich gut wirkender Qualität zu beziehen. Besonders zeigt oft das aus Indien über England bezogene Oel ein solch verschiedenes Lösungsverhältniss in Alkohol, dass man vermuthen darf, es komme bereits von dort mit anderen Oelen vermischt in den Handel. Ueber das wirksame Princip im Crotonöl herrscht Meinungsverschiedenheit. Die einen halten dasselbe für ein in Alkohol lösliches Harz, die andern wie Pelletier, Caventou und Guibourt glauben, es sei Crotonsäure, während Dublanc die Gegenwart dieser Säure absolut verneint. Schlippe hält das hautröthende Princip für einen besonderen, von ihm Crotonal genannten Körper etc.

Ist man auch über die Natur dieses wirksamen Stoffes nicht einig, so ist doch seine ausserordentliche Flüchtigkeit allgemein anerkannt. Julliard empfiehlt deshalb sehr, es selbst zu bereiten, um es stets so frisch als möglich vorrätzig zu haben. Zur Vermeidung jeder Unannehmlichkeit lässt er hierbei in folgender Weise verfahren. Die Crotonsamen, welche auch von älterer Abstammung sein dürfen, werden in einer Schale unter tüchtigem Umrühren wiederholt mit erneuertem Wasser gewaschen und dann getrocknet. Sie lassen sich dann ungestraft aussuchen und weiter behandeln. Man zerstösst 50 g. derselben zu einem groben Pulver und laugt dieses mit seinem doppelten Gewichte Aether oder Schwefelkohlenstoff in einem kleinen Verdrängungsapparate wiederholt aus, lässt abdampfen und erhält so 15 bis 16 g. eines überaus wirksamen Oeles, welches man am besten in gutverschlossenen Gläschen von 8 g. aufhebt.

Julliard giebt hierbei der Verwendung von Aether um deswillen den Vorzug, weil das Oel bei Anwendung von Schwefelkohlenstoff immer ein wenig von dessen unangenehmem Geruch zurückhält. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 4. pag. 557.*) C. Kr.

**Das Conserviren von Latwergen durch Glycerin** empfiehlt Mordagne, dem es gelang durch einen Glycerinzusatz Theriak und Diascordium 3 Jahre lang unverändert in ihrer Consistenz, ihrem Geruche und guten physischen Beschaffenheit zu erhalten, so dass sie in keiner Weise der sie gewöhnlich zerstörenden Gährung unterlagen. Es genügte auf 1 Kg. Latwerge 50 g. Glycerin zu nehmen, in der Art, dass hierfür, um die Vorschrift in keiner Weise zu ändern, ebensoviel des Auflösungsmittels weggelassen wird. Mit anderen Latwergen angestellte Versuche liessen auch da recht gute Resultate gewinnen, die zeigen, dass es durch diesen Glycerinzusatz möglich ist, dieselben lange Zeit unverdorben aufbewahren zu können. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 4. pag. 561. Bullet. d. l. Soc. de pharm. du sud-ouest.*) C. Kr.

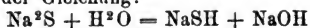
**Ein neues Verfahren bei dem Ausbeuten der Schwefelgruben** theilen de la Tour und du Brenil mit, welche etwa 10 Jahre lang das Ausbringen von Schwefel in sicilianischen Gruben zu leiten hatten. Sie waren wie alle Welt erstaunt über das früher angewandte mangelhafte Verfahren der Trennung des Schwefels von der Gangart durch die Calcaroni und versuchten hierbei das System der Erhöhung des Siedepunktes von Wasser durch ein darin gelöstes Salz in Anwendung zu bringen. Sie wählten hierzu das Chlorcalcium. Das Bad enthält davon 66 % und lässt sich unbegrenzt lange gebrauchen. Der Apparat besteht aus zwei rechtwinkligen Wannen, deren verschiedene Dimensionen sich nach der Bedeutung der betreffenden Grube richten. Die Wannen sind mit einander verbunden und um 10 Procent gegen einander geneigt. Ist die Arbeit in der einen Wanne vollendet, so wird die kochende Lösung in die andere gebracht, welche vorher mit Mineral gefüllt worden war. Während hier das Flüssigwerden erfolgt, wozu etwa zwei Stunden nöthig sind, wird die erste Wanne in der die Arbeit vollendet war, ausgeleert und von neuem beschickt; hieraus folgt, dass keine Unterbrechung vorkommt und dass das Bad nicht erkaltet. Ein einziges Feuer genügt für beide Wannen und liefert ihnen abwechselnd die nöthige Wärme. In dem Ganggestein bleiben nur 2—3 % Schwefel zurück.

In neuerer Zeit erzielte man eine weitere Ersparniss, indem man nach Dubreuil's Mittheilungen jetzt hierbei die Mutterlaugen

aus den Salzteichen Palermos verwendet, die bei 120° sieden. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 4. pag. 576. Ac. des Sc. 93. 456. 1881.*) C. Kr.

**Mit verschiedenen Proben Steinkohlenstaub aus den Gruben von Seaham** angestellte Versuche führten Abel zu folgenden Resultaten: Man kann annehmen, dass bei dem grossen Umfange der Flamme, sowie der Grösse des Luftzuges, die bei einer Grubenexplosion entstehen und die man als Ursache der Entzündung des Staubes, sowie der Art seiner Vertheilung in der umgebenden Luft anzusehen hat, eine derartige Entzündung, auch wenn schlagende Wetter nicht vorhanden sind, sich viel weiter zu verbreiten vermag, als man nach den Resultaten, die man durch Versuche im Kleinen erhielt, erwarten zu sollen glauben könnte. Es ist jedoch schwierig zu behaupten, dass die Luft einer Grube, in welcher die Steinkohle ein wenig Gas erzeugt, zu irgend einer Zeit frei von schlagendem Wetter sein könne und da das Vorhandensein einer kleinen und unbeachteten Menge dieses Gases in der Luft einer Grube unter Umständen genügt, eine plötzliche Ausbreitung der Flamme durch den Steinkohlenstaub zu veranlassen und so eine heftige Explosion hervorzurufen, so scheint die Annahme ganz überflüssig: der Steinkohlenstaub könne, ohne dass schlagende Wetter vorhanden seien, Explosionen von geringerer Heftigkeit verursachen, zumal da diese ganze Hypothese nur gemacht wurde, um die Unfälle zu erklären, welche weder den Anhäufungen, noch einem plötzlichen Hereinbrechen von schlagendem Wetter zugeschrieben werden können. (*Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome XXIV. pag. 384.*) C. Kr.

**Einwirkung von Schwefel und Alkalisulfiden in sehr verdünnter Lösung.** — Nach Filhol giebt Schwefel, wenn er auf Natriumsulfidlösung einwirkt, Veranlassung zur Bildung eines Polysulfides, ohne dass sich eine einigermaassen beachtenswerthe Menge von Hyposulfit erzeugt. Es ist, als habe das Monosulfid ungeachtet der Verdünnung fortbestanden. Es ist indessen viel rationeller anzunehmen, dass das Monosulfid, welches sich unter dem Einflusse des Wassers in Sulphydrat und Natriumhydrat zerlegt hatte, nach der Gleichung:



in Gegenwart des Schwefels sich wiederherstellt und Veranlassung zur Bildung von Polysulfid giebt. Erhitzt man bei Luftabschluss in zugeschmolzenen Glaskolben Lösungen, welche die Elemente des Natriumsulfides enthalten oder jene von Sulphydrat mit Schwefel, so findet man, dass die Sulphydratlösung kein Polysulfid bildet, während jene, welche die Elemente des Monosulfides enthält, sich gelb färbt und alle Eigenschaften eines Polysulfides annimmt. Die

Schwefelwasser der Pyrenäen verwandeln sich in Polysulfidlösungen, wenn man sie unter den angegebenen Bedingungen erwärmt. Ein Liter Wasser von Bagnères de Luchon enthielt nach einer mit einer titrirten Jodlösung vorgenommenen Analyse:

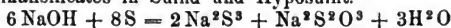
Natriumsulphydrat . . 0,0544 g.

Natriumhydrat . . 0,0389 -

oder

Natriumsulfid . . . 0,0758 -

Das durch Zinkacetat entschwefelte und filtrirte Wasser enthielt unter anderm im Liter: 0,0124 g. Hyposulfit. Nach der Verwandlung in Polysulfid durch die Einwirkung des Schwefels auf dieses Mineralwasser unter den beschriebenen Bedingungen, war die für ein Liter Wasser gebrauchte Jodmenge auf 0,0292 g. gestiegen, während sie vorher nur 0,0247 g. betrug. Diese Vermehrung ergab sich durch das Umformen des in dem Mineralwasser enthaltenen Alkalisilicates in Sulfid und Hyposulfit.



Die Bestimmung des in dem Wasser enthaltenen Silicates sollte 0,0200 g. Hyposulfit geben.

Man hat also:

1) Bereits gebildetes Hyposulfit . . . 0,0124 g.

2) Neu gebildetes . . . 0,0200 -

im Ganzen 0,0324 -

Die Polysulfidlösung gab bei der Analyse: Hyposulfit 0,0347 g.

Wenn das Alkalihydrat, welches von der Einwirkung des Wassers auf das ursprüngliche Sulfid herrührte, seine Einwirkung auf den Schwefel ausübte, als wenn es frei wäre, so würde sich 0,0255 g. Hyposulfit gebildet haben und würde sich die Menge dieses letzteren Salzes in dem Polysulfidwasser auf 0,0579 g. erhöhen. Es ist doch offenbar, dass in Gegenwart von Schwefel das Gemenge  $\text{NaSH} + \text{NaOH}$  die entgegengesetzte Wirkung erzeugt durch Hervorbringung von Polysulfid und dass  $\text{Na}^2\text{S} + \text{H}^2\text{O}$  gebildet worden ist. Versuche mit Wasser von Barèges gaben den vorstehenden analoge Resultate. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 4. pag. 548.*) C. Kr.

**Ueber das Hören mit zwei Ohren.** — Durch langjährige Untersuchungen ist S. P. Thompson zu folgenden Resultaten gekommen:

1) Die Schwebungen zweier nahezu gleich hoher Töne werden auch vernommen, wenn jeder Ton nur einem Ohre zugeführt wird, und zwar scheinen sie dann im Innern des Kopfes stattzufinden.

2) Wenn 2 gleich hohe Töne die Ohren in entgegengesetzten Phasen erreichen, so scheint der resultirende Ton vom Hinterkopfe herzukommen. Dies gilt für alle Tonhöhen.

3) Ist die Phasendifferenz kleiner, so wird die Empfindung nur theilweise im Hinterkopfe, theilweise aber in den Ohren localisirt.

4) Ist die Phasendifferenz eine halbe Wellenlänge, der eine der Töne aber stärker, als der andere, so findet die Localisation mehr nach der Seite des betreffenden Ohres statt.

5) Beim Hören mit zwei Ohren klingen die Consonanzen rauh. die Dissonanzen äusserst hart. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 5, 852.)

C. J.

**Spec. Gew. des Schwefels.** — Zieht man nach W. Spring Schwefelblumen mit kochendem Schwefelkohlenstoff aus, so erhält man eine Varietät des Schwefels, welche in  $\text{CS}_2$  unlöslich und stabiler ist als die übrigen bekannten Varietäten des amorphen unlöslichen Schwefels. Dieselbe bildet ein sehr zartes aus schlauchförmigen Gebilden bestehendes Pulver, und konnte deshalb bis jetzt ihr spec. Gew. nicht bestimmt werden. Nach Spring's Beobachtungen nehmen Körper, die in allotropen Modificationen vorkommen, bei genügend hohem Druck den dem Dichtemaximum entsprechenden Zustand an. So wird prismatischer Schwefel — Dichte 1,96 — zu octaëdrischem mit 2,06 unter einem Druck von 5000 Atmosphären. Er brachte deshalb obige Modification bei  $13^\circ$  unter einen Druck von 8000 Atmosphären, wobei sie zum Theil in octaëdrischen Schwefel verwandelt wurde. Die Dichte ist also unter 2,06. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 5, 853.)

C. J.

**Umwandlung des Morphins in Codein und analoge Verbindungen.** — Die Vermuthung, dass das Codein  $\text{C}^{18}\text{H}^{21}\text{NO}^3$ , methylirtes Morphin sei und zwar Oxymethyl  $\text{CH}^3\text{O}$  da enthalte, wo im Morphin Hydroxyl  $\text{OH}$  fungirt ist, hat E. Grimann experimentell bestätigt. Erwärmt man nämlich 1 Mol. Morphin mit alkoholischem Kali (1 Mol.  $\text{KOH}$ ) und 2 Mol. Jodmethyl, so bildet sich unter lebhafter Reaction neben Jodkalium eine Verbindung von Codein mit Jodmethyl, dieselbe, welche durch Erhitzen der beiden letzteren entsteht. Wendet man nur 1 Mol.  $\text{CH}^3\text{J}$  an, so entsteht Codein, jedoch in geringer Menge, während die Ausbeute an der obigen Verbindung eine vortreffliche ist. Die Entstehung von Codein aus Morphin ist leicht verständlich, wenn man die vorausgehende Bildung von Morphinkalium annimmt:

$\text{C}^{17}\text{H}^{18}(\text{OK})\text{NO}^2 + \text{CH}^3\text{J} = \text{KJ} + \text{C}^{17}\text{H}^{18}(\text{OCH}^3)\text{NO}^2$ ,  
welches Methylmorphin sich mit dem zweiten Moleküle  $\text{CH}^3\text{J}$  vereinigt.

Das so erhaltene Methylmorphin stimmt in allen seinen Eigenschaften mit dem natürlichen Codein überein.

Wendet man statt  $\text{CH}^3\text{J}$  Jodäthyl, Jodpropyl etc. an, so erhält man die entsprechenden Verbindungen. (*Journ. pract. Chem.* 24, 448.)

C. J.



**Die Zersetzung des Traubenzuckers und der Harnsäure durch Alkalien bei der Bruttemperatur** studirten M. Nencki und N. Lieber. 20 g. Dextrose wurden in 200 C.C. Wasser gelöst, mit 40 g. KOH versetzt und in einem mit Baumwolle verschlossenen Kolben bei 35—40° stehen gelassen. Nach 24 Stunden war der Zucker bis auf einen geringen Rest verschwunden; nach dem Ansäuern mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  wurde die gebildete Gährungsmilchsäure mit Aether extrahirt. Selbst in 0,3 % Zucker- und Kalilösung geht bei der Bruttemperatur die Bildung von Milchsäure vor sich, wenn auch sehr langsam.

Verschieden vom Traubenzucker ist das Verhalten der Zuckerarten  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ ; sie sind im allgemeinen widerstandsfähiger. Während aber Milhzucker und Maltose durch Alkalien stark gebräunt und unter Bildung von Milchsäure zersetzt werden, wird Rohrzucker gar nicht verändert.

Harnsäure wird durch verdünnte Alkalien bei der Bruttemperatur rasch zersetzt. Es entstehen zunächst Uroxansäure und bei längerer Digestion die Zersetzungsproducte der letzteren: Kohlensäure, Harnstoff und Glyoxalharnstoff; schliesslich wird nur kohlen-saures und oxalsaures Ammon erhalten. (*Journ. pract. Chem.* 24, 498.) C. J.

**Quantitative Bestimmung von freien Säuren in pflanzlichen und thierischen Fetten.** — F. Stohmann zeigt, dass die viel angewandte Burstyn'sche Methode — Ausschüttelung des Oeles mit seinem gleichen oder dem doppelten Volum Alkohol von 90° und Bestimmung der Säure in der alkoholischen Flüssigkeit — nicht brauchbar ist, da selbst durch vielmaliges Ausschütteln eine völlige Erschöpfung des säurehaltigen Oeles nicht möglich ist.

Dagegen bietet die Hofmann'sche Methode vollständige Sicherheit zur Erlangung richtiger Resultate. Dieselbe besteht in einer Titrirung der ätherischen Fettlösung mit alkoholischer Natronlösung, hat aber die Unbequemlichkeit der geringen Haltbarkeit der Titerflüssigkeit.

Stohmann schlägt deshalb folgende Methode vor: Etwa 10 g. Oel werden mit 100 C.C. Alkohol<sup>1</sup> von 96° in einem Kölbchen stark durchschüttelt; starre Fette werden vor dem Zusatz des Alkohols in wenig Aether gelöst. Der Flüssigkeit fügt man ein paar Tropfen neutralisirte Rosolsäurelösung zu und titrirt mit Barytwasser bis zur Rothfärbung. Letztere verschwindet bei kräftigem Umschütteln sofort wieder, indem der Alkohol neue Mengen von Säure aus dem Oele aufnimmt. Man fügt nun vorsichtig kleine

1) Da der Alkohol nach Hofmann stets einen geringen Säuregrad besitzt, wird derselbe erst ermittelt und als Correctionszahl in Rechnung gestellt.

Mengen von Barytwasser zu, bis schliesslich der letzte Tropfen bei starkem Umschütteln bleibende Rothfärbung erzeugt.

Den Säuregrad bezeichnet man in beliebiger Form, in seinem Aequivalent auf  $\text{Na}_2\text{O}$  oder  $\text{KOH}$  bezogen, oder wie man sonst will. (*Journ. pract. Chem.* 24, 506.) C. J.

**Gehalt der thierischen und Pflanzenfette an freien Fettsäuren.** — Dies bezüglich Untersuchungen von Dr. von Rechenberg haben ergeben, dass die Fette der Oelsamen, ebenso wie die in thierischen Fettgeweben abgelagerten Fette Neutralfette sind und nur Spuren freier, nichtflüchtiger und flüchtiger Fettsäuren, welche die Uebergangs- resp. Zersetzungsstufen der Neutralfette repräsentiren, enthalten.

Der unreife Samen enthält bedeutend grössere Mengen von Säure als der reife; die freien Fettsäuren verschwinden mit dem Reifen der Samen mehr und mehr bis zu einem Minimum, nehmen aber während des Keimungsprozesses von neuem wieder zu. (*Journ. pract. Chem.* 24, 512.) C. J.

**Verbindungen von Kohlehydraten mit Alkalien.** — Man unterscheidet gewöhnlich folgende Gruppen der Kohlehydrate:

Gruppe der Glykosen . . .	$\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$
- des Rohrzuckers . . .	$\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$
- der Stärke . . .	$\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ oder $(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5)_n$ .

Nur bezüglich der beiden ersten Gruppen darf die Molekulargrösse als fest gestellt betrachtet werden, dagegen ist dies nicht der Fall für die letzte Gruppe, also für die Stärke selbst, die Dextrin- und Gummiarten, das Inulin u. s. w. Zu einem Urtheile über die Grösse des Stärkemoleküls musste man kommen, wenn es gelang, in dasselbe ein Atom eines Metalles, am besten eines einwerthigen, einzuführen, wie entsprechende Verbindungen anderer Kohlehydrate bekannt sind.

Mit dieser Aufgabe haben sich Th. Pfeiffer und B. Tollens beschäftigt. Sie sind vorläufig zu folgenden Resultaten gelangt:

1) Ein Urtheil über die Molekulargrösse der Körper der Stärkereihe lässt sich mit Hülfe der Alkalienverbindungen dieser Kohlehydrate gewinnen; doch sind die gefundenen Formeln vielleicht nicht völlig genau (wegen der Schwierigkeiten der Darstellung der betreffenden Verbindungen), vielleicht auch nur als Minimalgrössen zu betrachten.

2) Der Stärke kommt (unter diesen Reserven) die Formel  $\text{C}^{24}\text{H}^{40}\text{O}^{20}$  oder  $\text{C}^{24}\text{H}^{42}\text{O}^{21}$  zu, welche 4 alte Stärkegruppen umfasst.

3) Die Formel des Rohrzuckers  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  ist richtig.

4) Das Inulin besitzt eine Formel mit 18 Atom. C, d. h.  $C^{12}H^{20}O^{10}$  oder  $C^{12}H^{20}O^{11}$  und eine Parallelstellung desselben mit der Stärke ist unhaltbar.

5) Dextrin hat eine viel geringere Molekulargrösse als die Stärke; dieselbe nähert sich mehr derjenigen der Zuckerarten und des Inulins. (*Liebig's Ann. Chem.* 210, 885.) C. J.

**Chlor- und Bromderivate des Chinons.** — Leitet man nach S. Levy und G. Schultz in eine Lösung von Chinon in wasserfreiem Chloroform so lange trocknes Salzsäuregas, bis der zuerst gefällte braune Niederschlag vollständig weiss geworden ist, so ist derselbe Monochlorhydrochinon  $C^6H^3Cl(OH)^2$ . Durch Umkrystallisiren aus siedendem Chloroform gereinigt bildet letzteres farblose durchsichtige Blättchen, die bei  $106^{\circ}$  schmelzen und in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht löslich sind.

Diacetylmonochlorhydrochinon  $C^6H^3Cl(O.COCH^3)^2$  entsteht durch mehrstündiges Erhitzen von Monochlorhydrochinon mit Essigsäureanhydrid am aufsteigenden Kühler; es krystallisirt in farblosen, durchsichtigen Prismen, die in siedendem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich sind.

Monochlorchinon  $C^6H^3ClO^2$  wird durch Oxydation des Monochlorhydrochinons mittels Kaliumchromat und Schwefelsäure erhalten; es bildet gelbrothe, rhombische Krystalle, die in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind. Wird das Monochlorchinon mit concentrirter HBr am Rückflusskühler erwärmt, so entsteht das Monochlormonobromhydrochinon  $C^6H^2ClBr(OH)^2$ , welches in glänzenden Nadeln krystallisirt.

Bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure geht letzteres in Monochlormonobromchinon  $C^6H^2ClBrO^2$  über. Dieses ist in Wasser unlöslich, löslich in Alkohol, Aether und Benzol und krystallisirt in gelben, spiessförmigen Krystallen. (*Liebig's Ann. Chem.* 210, 133.) C. J.

**Ueber Jodwismuthverbindungen organischer Basen** berichtet Prof. Kraut. Dieselben wurden dargestellt, indem man eine Lösung von Jodwismuthkalium zu der jodwasserstoffsäuren Lösung der betreffenden Base hinzufügt, wobei die entsprechende Jodwismuthverbindung fast stets als gelbrother bis dunkelrother, amorpher oder krystallinischer Niederschlag zu Boden fällt oder sich nach kurzem Stehen in schön gefärbten glänzenden Blättern oder derben Krystallen ausscheidet.

Unter anderen wurden dargestellt:

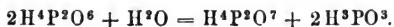
Jodwismuth-Triäthylamin  $(C^2H^5)^3HNJ$ .  $BiJ^3$  bildet scharlachrothe, kurzprismatische, flächenreiche Krystalle.

Jodwismuth-Piperidin  $3C^6H^{10}.H^3N.J$ ,  $2BiJ^3$  krystallisirt in prächtig metallglänzenden Blättchen, nach dem Zerreiben zinnberroth.

Jodwismuth-Anilin  $C^6H^5 \cdot H^3N$ . J,  $BiJ^3$  dunkelrother, krystallinischer Niederschlag, nach dem Zerreiben karminroth.

Am häufigsten ist die Zusammensetzung dieser Jodwismuthverbindungen derart, dass auf 3 Moleküle der organischen Base 2 Mol.  $BiJ^3$  kommen. Sie wird bei sämmtlichen 4 Methylbasen (einschliesslich des Tetramethylammonium) erhalten, desgleichen bei den Tetraäthylbasen des Stickstoffs, Phosphors, Arsens und Antimons. (*Liebig's Ann. Chem.* 210, 310.) C. J.

**Unterphosphorsäure.** — Dieselbe hat nach Th. Salzer die Formel  $H^4P^2O^6$ , sie zerfällt allmählich in phosphorige und Pyrophosphorsäure, indem ein Molekül Wasser an der Umbildung theilnimmt:



Dagegen sind die unterphosphorsauren Salze und ihre Auflösungen absolut haltbar. Der Salze ist eine ganze Anzahl dargestellt, von denen aber nur einige Erwähnung finden mögen.

1) Neutrales unterphosphorsaures Kalium oder Tetrakaliumsubphosphat  $K^4P^2O^6 + 8H^2O$  krystallisirt in schönen rhombischen Tafeln, giebt 6 Mol. seines Krystallwassers schon bei  $60^\circ$ , die beiden übrigen aber erst bei  $150^\circ$  ab.

2) Dikaliumsubphosphat  $K^2H^2P^2O^6$  bildet sich nach der Gleichung:



und krystallisirt entweder in Prismen mit  $3H^2O$  oder in schief-rhombischen Tafeln mit  $8H^2O$ .

3) Trikaliumsubphosphat  $K^3HP^2O^6 + 3H^2O$  erhält man durch Zusammenbringen einer Lösung von 1 Mol. des vorigen Salzes mit 1 Mol. KOH.

Bringt man aber umgekehrt das erwähnte Salz resp. seine Lösung mit Unterphosphorsäure zusammen, so entstehen ganz analog Monokaliumsubphosphat  $KH^3P^2O^6$  und Trikaliumdisubphosphat  $K^3H^3(P^2O^6)^2 + 2H^2O$ . (*Liebig's Ann. Chem.* 211, 1.)

C. J.

**Rubidium- und Caesiumverbindungen.** — Dr. Selterberg war in der Lage, im Marquart'schen Laboratorium in Bonn Hunderte von Centnern roher Alaune zur Verfügung zu haben, die bei der Lithionfabrication aus Lepidolith als Nebenproduct erhalten wurden und bedeutende Mengen von Rubidium- und Caesiumverbindungen enthielten. Die Trennung der verschiedenen Alaune gründete der Verfasser auf die von ihm beobachtete Thatsache, dass die verschiedenen Alaune in gesättigter Lösung des leichter löslichen Alauns unlöslich sind.

In einem grösseren Bottich wurden 3—4 Centner Rohalaun mit soviel Wasser gelöst, dass die Lösung in siedendem Zustande

20° Baumé hatte; — nach dem Absetzen wurde in ein anderes Gefäss gefüllt und 12—14 Stunden der Krystallisation überlassen. Dann ist die Flüssigkeit völlig caesium- und rubidiumfrei und wird zur Auskrystallisirung des Kaliumalaunes in ein anderes Gefäss gegeben, während das abgesetzte schon sehr caesium- und rubidiumreiche Salz entsprechend weiter (mit mehreren Krystallisationen) behandelt und schliesslich aus dem von Kalium freien Gemenge von Rubidium- und Caesiumalaun der Rubidiumalaun auf analoge Weise entfernt wird.

Verfasser versuchte die Reduction der beiden Metalle aus den Carbonaten mittels Kohle; dieselbe gelang beim Rubidium, missglückte hingegen beim Caesium.

Das Caesiummetall, welches bisher noch nicht dargestellt zu sein scheint — die Elektrolyse des Chlorcaesiums gelang Bunsen nicht, erhielt Seltenberg durch Elektrolyse des Cyancaesiums, indem er derselben ein Gemenge des letzteren mit Cyanbarium unterwarf.

Das Caesiummetall ist silberweiss, dehnbar und bei gewöhnlicher Temperatur weich, hat 1,88 spec. Gewicht und schwimmt auf Wasser unter Feuererscheinung umher, wie das Kalium. Es schmilzt bei 27°. (*Liebig's Ann. Chem.* 211, 100.) C. J.

**Ueber die Einwirkung des Pilocarpins auf die Farbe der Haare** theilt Dr. Prentiss in Washington zwei eclatante Fälle mit:

Eine junge Dame mit hell gelblich blondem Haar begann am 16. December 1880 salzsaures Pilocarpin in Dosen von 0,01 g. zu nehmen, am 28. December wurde eine Aenderung der Haarfarbe wahrgenommen, was immer zunahm, so dass am 1. Mai das Haar rein schwarz war. Auch die Farbe der Augen hatte sich von hellblau in dunkelblau verwandelt. Am 22. Februar war der Gebrauch des Pilocarpins ausgesetzt worden.

Ein 14 Monate altes, an häutiger Bräune leidendes Kind wurde mit salzsaurem Pilocarpin behandelt. Nach 2 Wochen war sein Haar entschieden dunkler geworden. (*American Journal of Pharmacy.* Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 592.) R.

**Der Import von Milhzucker nach den Vereinigten Staaten** hatte nach Angabe von Lemberger in dem am 30. Juni schliessenden Finanzjahre 1873 einen Werth von 3233 Dollars und nahm stets zu, so dass er für 1879—1880 den Betrag von 25,430 Dollars erreichte. In den Käse und Butter producirenden Landstrichen der Vereinigten Staaten gelten die Molken nicht mehr wie früher als werthvolles Fütterungsmaterial, sondern bilden nur ein Abfallproduct. Neuerdings hat man in Little Falls (New-York)

die Fabrication von Milhzucker begonnen. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. p. 508 seq.*) R.

**Ueber die Gegenwart von Tannin in Gentiana** stellte Edgar L. Patch zahlreiche Versuche in verschiedenster Weise an, um einen Körper zu isoliren, der Niederschläge giebt mit Leim, schwefelsaurem Cinchonidin, Brechweinstein und Eisenchlorid, mit dem letztern schmutzig grün. Dieses sind nicht von Gentisinsäure stammende Reactionen, denn diese ist in Wasser fast unlöslich und giebt mit Eisenoxydsalzen eine tiefbraune Färbung. Diese Tannin-ähnliche Verbindung scheint so combinirt zu sein, dass sie mit der Harzsubstanz präcipitirt.

Patch verglich auch den von Kennedy aus amerikanischer Columbo erhaltenen gelben krystallinischen Körper mit der reinen Gentisinsäure und fand, dass dieser dunklergelb ist, löslicher in Wasser und Aether, weniger löslich in kaltem Alkohol, bei niedrigerer Temperatur schmilzt und amorph erstarrt. Obgleich durch Eisenchlorid braun gefärbt, giebt er eine blutrothe Farbe mit Salpetersäure, eine carminrothe Farbe mit Schwefelsäure, während Gentisinsäure durch erstere dunkelgrün gefärbt und durch letztere unverändert gelöst wird. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. p. 508.*) R.

**Das cathartische Princip des Ricinusöls.** — Aus Versuchen, die Professor Wayne mit dem Oele selbst und auch mit den Kuchen nach Auspressen des Oels anstellte, scheint die grössere cathartische Wirkung der Ricinusbohnen und der Presskuchen von einem sauren Körper herzurühren, der im neutralen Oel nur wenig löslich ist und aus seiner alkoholischen Lösung leicht durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Bleiacetat abgeschieden wird. In den Bohnen und Presskuchen ist eine grössere Menge dieser Säure vorhanden, deshalb wirken sie auch stärker. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. p. 585 seq.*) R.

**Ein neues Antisepticum.** — Kingzett behauptet, dass ein Antisepticum, welches alle bisher bekannten an antiseptischer Kraft übertrifft, erhalten werde, wenn man 100 bis 200 Stunden lang Luft durch Terpenthinöl treibt. So behandeltes Terpenthinöl verliert seinen flüchtigen Charakter, ist zwar in Wasser nicht löslich, bildet jedoch im Contact mit diesem oder einer feuchten Fläche stark antiseptische Stoffe. (*Chicago Medical Review. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 580.*) R.

**Skunk-Parfüm als Anästheticum.** — Dr. Conway berichtet einen Fall, in welchem ein durchtriebener Schuljunge einen seiner Kameraden aus einer 60 Grammfflasche eine unbekannte Menge

Skunk-Parfüm einathmen liess (Skunk, amerikanisches Stinkthier, *Mephitis mephitis*). Die Wirkungen waren völlige Bewusstlosigkeit, Muskel-Relaxation, Körpertemperatur  $34,44^{\circ}\text{C}$ ., Puls 65, kalte Extremitäten. Respiration und Pupillen waren normal. Patient erholte sich bald wieder durch heisse Fussbäder und Stimulantia. Das Skunk-Parfüm ist freilich eine recht unangenehme Substanz, um damit Versuche anzustellen, aber an Anosmie (Schwäche des Geruchssinnes) Leidende könnten damit vielleicht gute Erfolge erzielen. (*Chicago Medical Review*. — (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 580.) R.

**Zur Behandlung des Ringwurms der Kopfhaut empfiehlt Dr. Besnier:**

Acidi borici	
Sulphur. sublimat.	aa 0,913 g.
Vaselini	29,232 -

Morris wendet an:

Thymol.	0,5 bis 1,0 g.
Chloroform.	4,0 -
Ol. Olivar.	12,0 -

Das Thymol zerstört den Fungus, das Oel verhindert Irritation und schnelle Verdunstung, während das Chloroform durch Wirkung auf die Talgdrüsen die Absorption des wirksamen Ingredienz erleichtert. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 577, 578.) R.

**Auf frischen Citronensaft gegen Diphtherie** macht Dr. Page in Baltimore aufmerksam als ein sehr wirksames Mittel, um durch örtliche Anwendung Membran vom Kehlkopf, den Mandeln u. s. w. zu entfernen. In seiner Hand war dieses Mittel zum angegebenen Zwecke fast das beste, und andere Aerzte stimmen ihm bei. Der frische Citronensaft wird mittelst eines Kameelhaar-Probang alle 2 bis 3 Stunden auf die afficirten Theile gebracht, und in 18 Fällen wurde damit alles nur Wünschenswerthe erlangt. (*Medical and Surgical Report*. — *American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 579.) R.

## C. Bücherschau.

---

### Report of the Proceedings of the fifth International Pharmaceutical Congress. London 1881.

Diesen Titel trägt ein elegant gebundenes, typographisch brillant ausgestattetes, 300 Seiten starkes Buch in Quart, mit welchem sich die Herren Dr. Paul und Passmore des ihnen durch Beschluss des englischen Apothekervereins vom 10. August v. J. erteilten Auftrags entledigt haben, die Herausgabe einer vollständigen Zusammenstellung aller Verhandlungen des Londoner internationalen pharmaceutischen Congresses zu besorgen, und von dem jedem auf dem Congresse erschienenen Delegirten, so wie noch einer Reihe anderer Persönlichkeiten und Körperschaften ein Exemplar übermittelt wurde. Die vielgepriesene Aufmerksamkeit der englischen Collegen für die Besucher des Congresses hat damit einen würdigen Abschluss gefunden.

Der Zusammenstellung der gehaltenen Vorträge, gestellten Anträge und gepflogenen Verhandlungen ist eine Vorrede, welche die vier früheren Congresses und ihre Hauptleistungen kurz skizzirt, sowie die Bewillkommungsrede vorausgeschickt, womit der Präsident Greenish die Theilnehmer am Congresse begrüßte. Verzeichnisse der erschienenen Delegirten, sowie der vom Congresse gewählten Beamten schliessen sich an. Sämmtliche auf dem Congresse gemachten Mittheilungen und gehaltenen Reden, sowie die daran geknüpften Discussionen sind dreimal wiedergegeben, nämlich in englischer, deutscher und französischer Sprache. Zwischen der Schlussrede des Präsidenten und dem alphabetischen Inhaltsverzeichniss findet sich das Programm der gesammten für den Congress getroffenen und ausgeführten Veranstaltungen, welches bei den Theilnehmern wohl eine Fülle angenehmer Erinnerungen wach rufen, zugleich aber auch die Ueberzeugung erwecken wird, dass es der Stadt Brüssel, welche im Jahr 1884 den sechsten internationalen pharmaceutischen Congress in ihren Mauern wird tagen sehen, nicht leicht gemacht worden ist, mit ihrer Vorgängerin zu concurriren.

Heidelberg, Februar 1882.

Dr. *Vulpius*.

### The Chemist's Journal. Vol. III. No. 67.

Der Titel dieses Blattes würde, sinngemäss übersetzt, am besten mit „Pharmaceutische Zeitung“ wiedergegeben sein. Die vorliegende Nummer enthält einen Leitartikel „Die letzte (internationale medicinische und sanitäre) Ausstellung und ihre Fehler“, sodann eine Anzahl Artikel (Die britische pharmaceutische Conferenz. Bereitung von neutralem Rubidiumoxalat. Zimmtsäure als Antisepticum. Falsche Senega. Notizen. Berichte von Vereinen. Fortsetzung des Berichtes über die medicinische und sanitäre Ausstellung. Correspondenz. Provinzielle Neuigkeiten, Handelsbericht. Notizen und Fragen. Dispensir-Fragen.) Dem Fachjournal ist als Supplement beigelegt das Summary of the week, welches über politische, sociale und allgemeine Begebenheiten der Woche das Wissens-



werthe mittheilt, so dass der Leser des *Chimist's Journal* auch ohne *Lectüre* einer politischen Zeitung bezüglich der wichtigeren Ereignisse durch sein Fachblatt auf dem Laufenden erhalten wird.

*W. Lenz.*

The sixty-first annual announcement of the Philadelphia College of Pharmacy. Philadelphia 145. North Tenth Street 1881.

Die einundsechzigste Ankündigung des Philadelphia-College of Pharmacy zeigt gleich auf der inneren Seite des vorderen Umschlages den Stundenplan, welcher seiner Eigenthümlichkeit halber in freier Uebersetzung hier wiedergegeben werden mag.

Ältere Klasse Montag.	Jüngere Klasse Dienstag.	Ältere Klasse Mittwoch.	Jüngere Klasse Donnerstag.	Ältere Klasse Freitag.	Jüngere Klasse Sonnabend.
Prof. Maisch, Mat. Med. Bot. 7,30—8,30 Nm.	Prof. Maisch, Mat. Med. Bot. 7,30—8,30 Nm.	Prof. Remington, Pharmacie. 7,30—8,30 Nm.	Prof. Remington, Pharmacie. 7,30—8,30 Nm.	Prof. Sadtler, Chemie. 7,30—8,30 Nm.	Prof. Sadtler, Chemie 3,30—4,30 Nm.
Prof. Remington, Pharmacie. 8,45—9,45 Nm.	Prof. Remington, Pharmacie. 8,45—9,45 Nm.	Prof. Sadtler, Chemie. 8,45—9,45 Nm.	Prof. Sadtler, Chemie. 8,45—9,45 Nm.	Prof. Maisch, Mat. Med. Bot. 8,45—9,45 Nm.	Prof. Maisch, Mat., Med., Bot. 4,45—5,45 Nm.
C. F. Zeller, Pharm. Repetit. 10—10,45 Nm.	C. F. Zeller, Pharm. Repetit. 10—10,45 Nm.	H. Trimble, Chem. Repetit. 10—10,45 Nm.	H. Trimble, Chem. Repetitor. 10—10,45 Min.	J. E. Cook, Rep. d. Mat. Med. 10—10,45 Nm.	J. E. Cook, Rep. d. Mat. Med. 6—6,45 Nm.

Wie ersichtlich fallen alle Vorlesungen auf den Nachmittag und Abend (bis gegen 11 Uhr Nachts). Unterricht in chemischer Analyse wird täglich von 9 Uhr Vormittags bis 5 Uhr Nachmittags, Sonnabends von 9 Uhr Vormittags bis 1 Uhr Nachmittags (von Prof. F. B. Power) ertheilt. Unterricht in pharmaceutischer Technik giebt Prof. J. P. Remington für die ältere Klasse Montag und Mittwoch Nachmittag um 3 Uhr, für die jüngere Donnerstags um 3 Uhr Nachmittags.

Ueber den Unterricht selbst, sowie die Einrichtung des College theilt das announcement alles Wissenswerthe mit. Hervorzuheben ist, dass die Mitglieder der jüngeren Klasse ein Examen und zwar in allen Fächern bestehen müssen, ehe sie in die ältere Klasse versetzt werden.

*W. Lenz.*

Die Vergiftungen in gerichtsärztlicher Beziehung, bearbeitet von Dr. B. Schuchardt, Geh. Reg. und Obermedicinal-Rath in Gotha; Dr. M. Seidel, Prof. in Jena; Dr. Th. Husemann, Professor in Göttingen und Dr. A. Schauenstein, Professor in Graz. Mit einer lithographirten Farbentafel. Tübingen, 1882. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

Dieses Werk bildet den zweiten Band von J. Maschka's Handbuch der gerichtlichen Medicin, welches im ganzen auf 4 Bände von je ca. 50 Bogen berechnet und in seiner Durchführung einer grossen Anzahl von Fachmännern anvertraut

ist. Während die drei anderen Bände sich speciell an den Mediciner wenden, beansprucht der vorliegende in nicht minder hohem Grade das Interesse des Pharmaceuten und Chemikers. Die vier Verfasser haben ihre Aufgabe dergestalt unter sich vertheilt, dass Schuchardt die Vergiftungen mit Säuren, kaustischen Alkalien, Erden und ihren Salzen und Phosphor; Seidel die Vergiftungen mit Arsen, Blei, Kupfer, Quecksilber, Blausäure, Nitrobenzol, Kohlenoxyd, Kloaken-gas und Alkohol; Husemann diejenigen mit Opium und Morphinum, Nikotin, Curare, Digitalin, Nitroglycerin, Petroleum und Wurstgift und schliesslich Schauenstein die Vergiftungen mit Aconitum, Strychnen, Belladonna und anderen Giftpflanzen, Canthariden, Chloroform und Chloralhydrat bespricht. Voraus geht aus Schuchardt's Feder eine Abhandlung über die einschlägigen gesetzlichen Bestimmungen und die Begriffsbestimmung von Gift, der eine Statistik der Vergiftungen, die „Beweise für eine stattgefundene Vergiftung“ und die Eintheilung der Gifte sich anschliessen. Den Begriff „Gift“ hat man schon ungemein oft festzustellen versucht, P. J. Schneider z. B. hat nicht weniger als 33 Definitionen der Gifte zusammengestellt. Schuchardt sagt: Im allgemeinen bezeichnet Gift einen Stoff, welcher geeignet ist, auch in kleiner Dosis durch seine chemische Beschaffenheit die Gesundheit zu zerstören. Absolute Gifte giebt es nicht, sondern die als Gifte bezeichneten Substanzen schädigen und zerstören die Gesundheit immer nur unter gewissen Voraussetzungen.

Die Beweise für eine Vergiftung zerfallen nach dem Verfasser in: 1) Beweise am lebenden Körper (die vor dem Tode auftretenden Erscheinungen; 2) Beweise durch den Sektionsbefund; 3) Beweise durch den chemischen und physikalischen Nachweis der Gifte; 4) Beweise durch physiologische Einwirkung der gefundenen Giftstoffe auf Thiere; 5) Beweise durch die jedesmaligen besonderen Umstände.

Hieran reihen sich dann die einzelnen Vergiftungen, in der oben aufgeführten Aufeinanderfolge von den verschiedenen Autoren auf das eingehendste behandelt, durch eine Menge specieller Fälle illustriert und mit einem überaus reichen Literaturnachweise versehen.

Um unseren Lesern die Art der Ausführung zu veranschaulichen, greifen wir aufs Gerathewohl irgend ein Kapitel heraus, es sei Phosphor.

Verfasser bespricht zunächst die 3 allotropischen Modifikationen desselben, ihre chemischen und physikalischen Eigenschaften etc.; der erste absichtliche Giftmordversuch mit Phosphor kam in Deutschland 1838 vor und zwar mit einer zur Vertilgung von Mäusen bestimmten Phosphorpaste; seit der Einführung der Phosphorzündhölzer nahm die Zahl der Giftmorde mittels Phosphor bedeutend zu, so fallen von 93 Phosphorvergiftungen, welche seit 1850 constatirt wurden, 67 auf den Gebrauch von Phosphorzündhölzchen. Rum, Kaffee etc. verdecken den Geruch und Geschmack des Phosphors sehr, er äussert um so intensivere Wirkungen, je feiner zertheilt er sich in den genossenen Substanzen befindet. Dann werden die Vergiftungsercheinungen und anatomischen Befunde ausführlich besprochen und klargelegt.

Hierauf folgt der chemische Nachweis und eine grosse Anzahl von Sektionsbefunden von Phosphorleichen; ein litter. Nachweis bildet den Schluss. Der Artikel umfasst über 50 Seiten.

Wir glauben, dass dieser Band des Handbuches der gerichtlichen Medicin auch in chemischen und pharmaceutischen Kreisen sich viele Freunde gewinnen wird.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Commentar zur österreichischen Pharmacopöe. Ein Handbuch für Apotheker, Sanitätsbeamte und Aerzte, mit Rücksicht auf die wichtigsten Pharmacopöen des Auslandes bearbeitet von Dr. F. C. Schneider, K. K. Ministerialrath Dr. Aug. Vogl o. ö. Professor an der K. K. Universität in Wien. Dritte umgearbeitete und verbesserte Auflage. Zweiter Band: Allgemeiner Theil, bearbeitet von Dr. F. C. Schneider. VIII u. 576 S. Dritter Band: Text der neuen Pharmacopöe in deutscher Uebersetzung mit Bemerkungen versehen von Dr. F. C. Schneider u. Dr. Aug. Vogel. VI u. 162 S. Wien. Verlag der Manz'schen K. K. Hofverlags- und Universitäts-Buchhandlung 1881.

Der Verfasser des zweiten Bandes betont, dass die Thätigkeit des Apothekers eine andere geworden, seit sich die Fabriken in so erheblichem Maasse der Darstellung chemischer und pharmaceutischer Präparate bemächtigt hätten; wolle der Apotheker seine Stelle richtig ausfüllen, so habe er die Erzeugnisse der Fabriken der eingehendsten Prüfung zu unterziehen. Diese Betrachtungen sind dem Werke in so weit zu Grunde gelegt, als bei den einzelnen Artikeln den Identitäts- und Reinheitsproben, sowie der Werthbestimmung besondere Aufmerksamkeit gewidmet ist. Aber auch derjenige College, welcher die Selbstdarstellung chemischer Präparate vorzieht, wird im speciellen Theile durch die kritische Besprechung der verschiedenen Methoden für die einzelnen Präparate befriedigt werden. Es wird hervorgehoben, dass die richtige Benutzung dieses Leitfadens den Besuch eines chemisch-analytischen Laboratoriums voraussetze.

Das Werk zerfällt in einen allgemeinen Theil, welcher 100 Seiten füllt und zunächst die physikalischen Operationen, dann die wichtigsten Fundamentalsätze der theoretischen Chemie abhandelt. Im speciellen Theile folgen einige Vorbemerkungen, erst die chemischen, dann die pharmaceutischen Präparate, darauf finden wir Angaben über den Reagentienapparat, einen Leitfaden für analytische Untersuchungen und ein alphabetisches Register.

Die Ausarbeitung beider Abtheilungen ist eine vortreffliche, die Darstellung eine klare, eingehende, fast möchte ich sagen erschöpfende. Der allgemeine Theil ist durch manche Holzschnitte erläutert; die theoretischen Betrachtungen desselben waren durchaus erforderlich zum Verständnisse der Abhandlungen über die einzelnen Präparate, die nach den Ansichten der neueren Chemie, häufig unter Beifügung der Strukturformeln, dargelegt sind.

Verfasser hat sich, der ganzen Anlage des Werkes entsprechend, nicht auf die österreichische Pharmacopöe beschränkt, sondern die anderer europäischer Länder und die nordamerikanische berücksichtigt; bei den chemischen Präparaten finden wir verwandte nicht officinelle Körper angereicht. Die Methoden, welche bei gerichtlich-chemischen Untersuchungen zur Anwendung gelangen, haben besondere Beachtung gefunden. Die Stoffe sind nicht in alphabetischer Folge abgehandelt, sondern in Gruppen getheilt z. B. Säuren, mineralische Basen und Salze u. s. w., in den einzelnen Gruppen aber nach dem Alphabete geordnet.

Der dritte Band ist, den früheren Auflagen entsprechend, nicht allein der Uebersetzung der österreichischen Pharmacopöe gewidmet, es wird vielmehr auch auf die Unterschiede in den Anforderungen und Vorschriften derer anderer Länder aufmerksam gemacht.

Wir haben also in den drei Bänden ein Werk, welches aus dem Rahmen eines Commentars zu einer einzelnen Pharmacopöe heraustritt, die Verfasser haben nicht allein die eigenen hervorragenden Forschungen in demselben niedergelegt, sondern auch die Anderer sorgsam gesammelt und kritisch beleuchtet.

Möge dem Werke der verdiente Erfolg in allen theilhaftigen Kreisen zu Theil werden.

Bissendorf.

Dr. R. Kemper.

Die Pflanzenstoffe in chemischer, physiologischer, pharmacologischer und toxicologischer Hinsicht. Für Aerzte, Apotheker, Chemiker und Pharmacologen, bearbeitet von Dr. August Husemann, weil. Professor der Chemie der Kantonschule in Chur, Dr. Hilger o. ö. Professor an der Universität Erlangen und Dr. Theod. Husemann, Professor der Medicin an der Universität Göttingen. Zweite völlig umgearbeitete Auflage. Zu zwei Bänden. Erste Lieferung (Band I. Bogen 1—20.) Zweite Lieferung (Bogen 21. Schluss des I. Bandes.) XI. und 664 S. Berlin. Verlag von Julius Springer 1882.

Der Zweck des Werkes ist, einerseits dem Chemiker und Pharmaceuten, andererseits dem Arzte eine Darstellung sämmtlicher bis jetzt untersuchten Pflanzenstoffe vom chemischen und medicinischen Standpunkte zu geben. An die Stelle des verstorbenen Prof. August Husemann, welcher bei der ersten Auflage die Bearbeitung des chemischen Theiles übernommen, ist jetzt Professor Hilger getreten. Die Herausgabe der zweiten Auflage wurde vorzugsweise durch die grossen Fortschritte der Chemie und Pharmacologie bedingt. Professor Th. Husemann fiel in beiden Auflagen die Bearbeitung des Verhaltens und der Wirkung der für den Arzt wichtigen Stoffe zu.

Es ist eine vollständige Umarbeitung vorgenommen, theils, weil die Resultate der neuen Forschungen ohne erhebliche Erweiterung des Werkes vorgetragen werden sollten, theils weil die frühere Anordnung des Stoffes nicht mehr für zeitgemäss erachtet wurde.

Der erste Band zerfällt in einen allgemeinen Theil, in welchem die chemischen Vorgänge im pflanzlichen Organismus und die Entstehung organischer Substanz, die chemische Charakteristik der Pflanzenstoffe und Wirkung und Anwendung der Pflanzenstoffe abgehandelt werden, und in einen speciellen Theil, in welchem die allgemein verbreiteten Stoffe nach chemischen Principien, die Pflanzenstoffe beschränkter Verbreitung nach dem botanischen Systeme von Eichler geordnet sind.

Von beiden Verfassern sind mit grosser Sorgfalt unter Quellenangabe die betreffenden Abtheilungen bearbeitet, die Verdienste der einzelnen Forscher sind hervorgehoben und durch Quellenangaben bezeichnet.

Vielen wird es willkommen sein, das auf diesem Gebiete Bekannte in so gediegener Weise zusammengefasst zu finden, so dass die zu erwartende günstige Aufnahme des Werkes den Verfassern zur Freude gereichen wird.

Bissendorf.

Dr. R. Kemper.

Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, Anorganische Chemie. 2. Band. I. Abth. Lief. 12 u. 13, 2. Band. II. Abth. Lief. 7 u. 8.

Nach längerem Zwischenraum erscheinen wiederum 2 Doppel-Lieferungen dieses grossen, chemischen Werkes; der 2. Band. I. Abth. wird vom Prof. Kraut selbst, die II. Abth. von Dr. L. M. Jörgensen in Kopenhagen bearbeitet. Die Reihenfolge der Artikel ist von der früheren Herausgabe wenig verschieden, aber auf jeder Seite bemerkt man die bedeutende Vervollständigung im Materiale. Ueber die Einrichtung ist schon in den früheren Besprechungen mehrfach Erläuterung gegeben worden, jetzt bleibt uns nur übrig, die baldige Vol-

lenkung des dem Chemiker unentbehrlichen Nachschlagewerkes zu wünschen und die jetzt veröffentlichten Lieferungen berechnen wohl dazu.

Dr. E. Reichardt.

### Zeitschrift für analytische Chemie von Dr. C. R. Fresenius. 21. Jahrgang und Register für Jahrgang 20.

Nachdem eine solche Reihe von Jahren ein Blatt durchlebt hat, ist es wohl gestattet, auf dasselbe noch besonders hinzuweisen. Diese Zeitschrift hatte sich sehr bald die Stellung der ersten und besten Berichterstattung über analytische Chemie erworben und ununterbrochen behauptet. Nicht nur die zahlreichen und vorzüglichen Originalarbeiten zieren das Werk, sondern auch die stets sehr gut gegebene Einsicht in die einschlagende Literatur. In kurzer deutlicher Wiedergabe findet man die Fortschritte verzeichnet. Wir wünschen daher auch für das 3. Jahrzehnd die gleiche, wissenschaftliche Leistung und Anerkennung.

Dr. E. Reichardt.

### Paul Moser's Notizkalender 1882.

Erst spät wurde derselbe zur Anzeige eingesendet; er enthält in halbem Bogenformat den Tages- und Notizkalender, reichlich Raum für Notizen bietend, sodann brauchbare Tabellen über Post und Telegraph, Geld und Maass, Städte und Länder, wie die früher schon gebotenen Ausgaben auch des doppelt so breiten Formats stets gewährten.

R.

### Hoffmann's Pflanzenatlas.

Die vorliegenden 6 Lieferungen (5—10) geben Abbildungen von Pflanzen aus der 6. bis 19. Cl. des Linné'schen Systems. Wir können uns im Allgemeinen auf das über die früheren Lieferungen dieses Werkes Gesagte beziehen und wollen nur einige kleine Versehen besprechen.

Die unter *Ajuga pyramidalis* abgebildete Pflanze (Taf. 47, Fig. 291) ist *Ajuga genevensis*. Man pflegt jetzt wohl allgemein unter *A. pyramidalis* die Linné'sche Pflanze zu verstehen, deren Blüthen bereits vom 1. bis 2. Stengelblatt-paare an, also nahe dem Grunde des Stengels beginnen. Hat Verf. wirklich die Willdenow'sche *A. pyramidalis* (*A. genevensis* L.) im Auge gehabt, so hätte wohl W. als Autor dem Namen hinzugefügt werden müssen.

Als *Fumaria bulbosa* L. (*Corydalis cava* Schweigg.) Taf. 58, Fig. 357 ist nicht diese Art, sondern *Coryd. solida* Sm. (*C. digitata* Pers.) abgebildet, was sofort durch die fingerförmig eingeschnitten gezeichneten Deckblätter ins Auge fällt.

Was die Betonung der Pflanzennamen betrifft, so ist für *Hypericum*, *Hypericum* zu schreiben, für *Cynara* *Cynára*, für *Ajúga* *Ajuga*, für *cannábinum* *cannabínium*, für *aizóides* *aizoides*, ebenso *hieracióides*.

Jena, im Januar 1882.

Max Schulze.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

17. Band, 4. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

### Die Kohlehydrate des *Fucus amylaceus*.

Von Henry G. Greenish in London.

Die Untersuchung, deren Resultate ich in diesem Aufsatze vorlege, wurde unternommen, um die in der als *Fucus amylaceus* bekannten Drogue *Sphaerococcus lichenoides*, enthaltenen Kohlehydrate zu isoliren und genauer zu untersuchen als bisher geschehen.

Der *Fucus amylaceus* enthält bekanntlich eine Substanz, welche, in kochendem Wasser gelöst, beim Erkalten eine feste Gallerte bildet. Die Vergleichung dieser Substanz mit dem in der *Cetraria islandica* vorkommenden von Berg isolirten und untersuchten Lichenin<sup>1</sup> schien von besonderem Interesse zu sein. Aus der nahen Verwandtschaft der beiden Ordnungen Florideen und Ascomyceten schliessend konnte man die Identität der beiden gelatinirenden Substanzen für nicht unwahrscheinlich halten.

Obgleich Payen<sup>2</sup> diese geléebildende Substanz schon isolirt hatte, schien mir eine Wiederholung der Arbeit wünschenswerth zu sein, da Payen durch seine Resultate zum Schlusse geführt wurde, dass diese von ihm Gelose genannte Substanz weniger Sauerstoff enthielt als die Kohlehydrate. In Folge dessen zählte er sie der Pectingruppe zu. 1876 untersuchte Reichardt<sup>3</sup> die im Handel unter dem Namen Agar-Agar vorkommende Drogue, welche er mit dem von ihm entdeckten Pararabin für identisch hielt.

1) Berg, Ueber die *Cetraria Islandica* Diss. Dorpat 1872.

2) Payen, *Comptes rendus* 1859. p. 523.

3) Archiv der Pharmacie. Band 209. p. 107.

Auch haben Morin<sup>1)</sup> und Pocumbaru<sup>2</sup> diesen Agar-Agar neu-lich analysirt, und ihm die Formel  $C^6H^{10}O^5$  zugeschrieben. Nach Payen<sup>3</sup> ist Agar-Agar mit der im *Spaerococcus lichenoides* nachgewiesenen gelatinirenden Substanz identisch. Demnach muss auch die Gelose ein Kohlehydrat sein.

Nach der Isolirung und Untersuchung der Gëlee-bildenden Substanz (für welche ich den von Payen vorgeschlagenen Namen beizubehalten proponire) hielt ich es für wünschenswerth, die Drogue nach den gebräuchlichen Methoden auf andere Kohlehydrate zu untersuchen, namentlich auch auf den von Stenhouse<sup>4</sup> in verschiedenen *Fucus*- und *Laminaria*-Arten aufgefundenen Mannit. Von Interesse war ferner die Untersuchung des Zellstoffs. Durch die violette Farbe, die man bei der Behandlung eines Querschnitts mit Jod und concentrirter Schwefelsäure erhält, wurde Schleiden<sup>5</sup> zur Annahme geführt, dass die Zellwand aus einer zwischen Stärke und Gummi stehenden Substanz bestehe. Berg<sup>6</sup> war der Ansicht, dass die fragliche Substanz zwischen Dextrin und Amyloïd liege. Wichtig war es deshalb zu erfahren, ob die Cellulose des *Fucus-amylaceus* mit dem in den Phanerogamen vorkommenden Zellstoff identisch sei oder, wie Masing von der Pilzcellulose<sup>6</sup> nachgewiesen hat, sich von diesem irgendwie unterscheide.

Die Untersuchung dieser Substanzen, Vergleichung mit anderen auf ähnliche Weisen aus Phanerogamen isolirbaren schien mir um so interessanter zu sein, weil wir augenblicklich von den in den Algen vorkommenden Kohlehydraten so wenig wissen.

Bisher ist meines Wissens noch keine allgemeine Untersuchung auf diesem Gebiete veröffentlicht worden. Die in der Literatur angegebenen Algenanalysen sind meistens sehr alt, und zu einer Zeit ausgeführt, wo die Zusammensetzung und Eigenschaften solcher Körper uns verhältnissmässig unbekannt waren. So findet man die Gelose unter den Namen Algenschleim, Caragin, Bassorin, gelatinirender Substanz u. s. w. aufgeführt.

1) *Comptes rendus*. 90. 924.

2) - - 90. 1081.

3) loc. cit.

4) *Annalen der Chemie*.

5) *Handbuch der Pharmacognosie* 1857. pag. 57.

6) *Pharm. Waarenkunde* 1879. pag. 19.

7) Masing, *Pharm. Zeitschrift für Russland*. IX. 385.

Folgende Fragen hoffte ich also durch diese Untersuchung beantworten zu können.

- 1) Ist die gelatinirende Substanz mit dem Lichenin identisch oder nicht? Im letzteren Falle wie ist sie zusammengesetzt und welche Eigenschaften besitzt sie?
- 2) Besteht sie aus einer dem Pararabin Reichardt's ähnlichen Substanz? Oder enthält sie ein solche?
- 3) Enthält die Drogue Mannit?
- 4) Lässt sich eine dem Metarabin-, Pararabin-, oder Holzgummi ähnliche Substanz darin nachweisen, wie diese von Scheibler,<sup>1</sup> resp. Reichardt<sup>2</sup> und Thomsen,<sup>3</sup> isolirt und untersucht worden?
- 5) Ist der Zellstoff mit der in den Phanerogamen vorkommenden Cellulose identisch oder nicht?

### I. . Geschichtliches.

Die als *Fucus amylaceus* bekannte Drogue wurde 1837 von Previté<sup>4</sup> unter dem Namen „Ceylon-Moos“ in England eingeführt. Sie besteht aus dem vielverzweigten Thallus von *Sphaerococcus lichenoides* Ag. (*Plocaria lichenoides* Nees; *Gracilaria lichenoides* Grev.; *Fucus lichenoides* Turner) und gehört in die Florideen-Classe Carposporeen.<sup>5</sup> Die frische Alge hat eine röthliche Farbe, welche beim Bleichen in der Sonne unter Besprengung mit Wasser in eine weissliche übergeht. Nach Crawford<sup>6</sup> soll sie den Eingeborenen des indischen Archipelagus als Nahrungsmittel dienen.

Bald nach ihrer Einführung wurde die Drogue von mehreren Forschern untersucht, doch mit sehr verschiedenen Resultaten.

1837 fand O'thaghnessy<sup>7</sup> darin

Pectin . .	54,5 Proc.
Zellstoff . .	18,0 -
Stärke . .	15,0 -

1) Bericht d. deutschen ch. Gesellschaft. VI. 612.

2) Archiv der Pharmacie. Band 209. pag. 97.

3) Journal für pr. Chemie 127. 19. pag. 149. 1879.

4) Wigger's Pharmacognosie.

5) Luerssen, Med. pharm. Botanik.

6) In Martini's Encyclopädie citirt.

7) London Med. Gazette 1837. pag. 566. Royal Med. Bot. Soc. 1837.



Gummi . .	4,0 Proc.
Asche . .	7,5 -
(jod- und bromfrei).	

1840 untersuchten Siegmund und Farre<sup>1</sup> dieselbe Droge; ihre Abhandlung ist mir leider nicht zugänglich.

1843 veröffentlichten Bley<sup>2</sup> und Riegel<sup>3</sup> zwei von einander ganz unabhängige Analysen des *Fucus amylaceus*. Ihre Resultate weichen jedoch sehr von einander ab.

Bley behandelte das Material successiv mit Aether, heissem Alkohol, kaltem Wasser, heissem Wasser und kochender verdünnter Kalilauge. Er erhielt folgende Resultate:

In Aether löslich . .	17,5 Proc. (Fett mit rothem Farbstoff.)
- Alkohol - . .	2,5 -
- kaltem Wasser lösl.	2,5 -
- heissem Wasser -	37,5 -
- kochend. Kalilauge -	3,8 -

Ausserdem fand er

Feuchtigkeit . .	18,5 -
- Asche . . . . .	9,6 - welche Jodsäure enthält. soll.

Dagegen giebt Riegel an:

In kochendem Wasser löslich	78,5
Stärke . . . . .	6,0
Harz . . . . .	Spuren
Jod . . . . .	-

doch führt er seine Methode nicht an. Wonneberg und Kreyssig<sup>4</sup> erhielten ähnliche Resultate wie O'thangnessy, doch fanden sie Jod, welches Winkler<sup>5</sup> nicht nachweisen konnte.

Schleiden<sup>6</sup> führt als Bestandtheile des *Fucus amylaceus* Gummi und Schleim, aber kein Stärkemehl an. Seiner Ansicht nach bestand die Zellwand aus einer zwischen Stärke und Gummi stehenden Substanz. Namentlich war es die violett-rothe Farbe nach Behandlung mit Jod und Schwefelsäure, welche ihn zu diesem

1) Ceylon-Moos 1840.

2) Jahrbuch für pr. Pharmacie VI. 1. 1843.

3) Jahrbuch für pr. Pharmacie VI. 7. 1843.

4) Rochleder, Chemie und Phys. der Pflanzen 1858. pag. 94 von Gonnermann und Ludwig citirt Archiv d. Ph. Bd. 111.

5) Rochleder, Chemie und Phys. der Pflanzen 1858. pag. 94.

6) loc. cit.

Schlusse führte, Berg<sup>1</sup> betrachtete die Reaction als zwischen dem Dextrin und Amyloid liegend.

1862 wurde schliesslich Stärkemehl von Gonnermann und Ludwig<sup>2</sup> mit Sicherheit nachgewiesen. Sie fanden nämlich die äusseren Zellschichten mit kleinen Stärkekörnchen so dicht erfüllt, dass es ihnen erst nach Behandlung mit kochendem Wasser gelang, durch Zusatz von Jodwasser die blau-violette Farbe hervorzurufen; doch tritt sie bei Anwendung einer Kaliumtrijodidlösung sofort ein.

Am meisten haben die Forscher ihre Aufmerksamkeit auf diejenige Substanz gelenkt, welche das Gelatiniren des wässrigen Decocts bedingt.

1859 isolirte Payen<sup>3</sup> aus einer in Ostindien zum Bereiten von Gelée gebrauchten Substanz seine Gelose. Dieselbe wies er auch im *Gelidium corneum* und *Plocaria lichenoides* nach.

Nach ihm hat sie folgende Zusammensetzung:

C = 42,77 Proc.

H = 5,77 -

O = 51,45 -

Da sie demnach mehr Sauerstoff enthielt als die Kohlehydrate, zählte er sie der Pectingruppe zu.

1876 untersuchte Reichardt<sup>4</sup> Agar-Agar und erklärte sich der Ansicht, dass es der Hauptmenge nach aus seinem Pararabin bestehe, dass ihr also die Formel  $C^{12}H^{22}O^{11}$  zukomme.

1880 wurde die Gelose (d. h. Agar-Agar) von zwei französischen Forschern<sup>5</sup> einer neuen Prüfung unterworfen. Ihren Resultaten nach besitzt sie die Formel  $C^6H^{10}O^5$ . Die ursprüngliche Linksdrehung wird beim Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure in eine Rechtsdrehung übergeführt. Die rechtsdrehende Flüssigkeit reducirt nun die Fehling'sche Lösung, lässt sich aber durch Hefe nicht in alkoholische Gährung versetzen.

1851 veröffentlichte Schmidt<sup>6</sup> die Analysen mehrerer schleimartiger Substanzen, unter anderen auch des in *Sphaerococcus crispus* vorkommenden Schleimes. Nach Schmidt enthält er

1) loc. cit.

2) Archiv d. Pharmacie. Bd. CXI. pag. 204.

3) loc. cit.

4) loc. cit.

5) loc. cit.

6) Annalen der Chemie. Bd. 51. pag. 39.

$$C = 44,78 \text{ Proc.}$$

$$H = 6,27 \text{ -}$$

Was der Formel  $C^6H^{10}O^5$  entspricht. Weitere Untersuchungen werden doch wahrscheinlich ergeben, dass dieselbe mit der Gelose nicht identisch ist. Namentlich ist die gelatinirende Eigenschaft eine ganz andere.

1865 wollte Blondeau<sup>1</sup> in dem *Chondrus Crispus* eine sehr stickstoffreiche, schwefelhaltige organische Verbindung nachgewiesen haben, doch sind seine Angaben von Flückiger und Obermaier<sup>2</sup> vollkommen widerlegt worden.

### Mikroskopische Untersuchung.

Betrachtet man einen Querschnitt unter dem Mikroskope, so sieht man, dass der innere Theil des Thallus aus grossen runden Zellen besteht, die der Peripherie zu in Grösse abnehmen und von einer Rindenschicht kleiner mit zahlreichen winzigen Stärkekörnchen erfüllter Zellen umgeben sind. Die Zellwände quellen in Wasser beträchtlich auf und färben sich auf Zusatz von Jodlösung röthlich bis gelblich-braun, während die äusseren Zellwände der Rindenschicht eine gelbe, die Stärkekörnchen eine röthliche Farbe annehmen. Behandelt man den Schnitt nun mit Chlorzinklösung, so geht die Farbe der inneren Zellwände in eine reinviolette, die der Stärkekörnchen in eine blaue bis blauviolette über, während die äusseren, während des Lebens der Pflanze mit dem Seewasser in Berührung stehenden Zellwände der Rindenschicht ihre gelbe Farbe behalten. Dieselbe Farbe zeigt auch die Inter-cellularsubstanz. Diese Theile sind wahrscheinlich cuticularisirt worden.

Mit Jod und Schwefelsäure nehmen die Zellwände eine violette mehr blaue Farbe an.

Behandelt man einen Querschnitt zunächst mit verdünnter Kalilauge, darauf mit Essigsäure und lässt man dann Jodlösung einwirken, so färben sich die Stärkekörnchen sofort deutlich blauviolett. Die verdünnte Kalilauge scheint eine (?stickstoffhaltige) Substanz zu entfernen, welche sonst das Jod absorbirt und das Eintreten der blauen Farbe verhindert.

1) Journal Ph. 1865. 179. Jahresbericht d. Pharm. 1865. 11.

2) Schweizerische Wochenschrift für Pharm. 1868. 85.

## Chemische Untersuchung.

### a) Behandlung mit kaltem Wasser.

1 Kilo der grob gepulverten Drogue (welche frei war von fremden Beimengungen) wurde mit 9 Liter Wasser circa 20 Stunden lang im Eiskeller stehen gelassen, darauf abgepresst und die Flüssigkeit filtrirt. Das Filtrat wurde auf dem Wasserbade in luftverdünntem Raum eingeengt. Dabei schieden sich einige Flocken ab, die stickstoffhaltig waren und als Pflanzeneiweiss zu betrachten sind. Die etwas alkalisch reagirende Flüssigkeit wurde mit 3 Raumtheilen Alkohol versetzt und 24 Stunden im Eiskeller stehen gelassen. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, zwischen Papier gepresst, mit Hülfe von Salzsäure in Wasser aufgelöst und die Fällung mit Alkohol wiederholt. Der Niederschlag wurde nochmals abfiltrirt, ausgewaschen zwischen Filtrirpapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. So gereinigt stellte er ein weissliches, in heissem Wasser lösliches Pulver dar, welches jedoch noch ziemlich viel Asche enthielt. Erst nach Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure reducirt die Solution die Fehling'sche Kupferlösung, was auf eine Umwandlung in Zucker deutet. Diese Substanz betrachte ich als identisch mit dem aus fast allen Phanerogamen isolirbaren saccharificirbaren Schleim, doch bleibt es weiterer Untersuchung übrig, den Beweis dafür zu liefern.

Das alkoholische Filtrat nach Fällung des Schleims wurde in luftverdünntem Raum durch Destillation concentrirt und mit basischem Bleiacetat im Ueberschuss gefällt. Der Niederschlag wurde sofort abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff vom Blei befreit.

In diesem Filtrate liess sich weder Rohr- noch Traubenzucker nachweisen.

Es wurde bis zur Syrupconsistenz verdunstet und mit mehreren Raumtheilen absoluten Alkohol gekocht. Ein weisses krystallinisches Pulver blieb ungelöst, welches sich bei weiterer Untersuchung als Chlorkalium neben etwas schwefelsaurem Kali erwies.

Die dunkelbraune alkoholische Flüssigkeit setzte beim Erkalten keine Krystalle ab. Demnach war Mannit nicht vorhanden.

Die alkoholische Lösung enthielt überhaupt nur wenig Gelöstes und wurde nicht weiter untersucht.

Der Bleiniederschlag wurde gewaschen, in Wasser vertheilt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Das gelblich-gefärbte Filtrat wurde concentrirt und mit Ammoniak neutralisirt. Es gab mit  $\text{CaCl}_2$  keinen Niederschlag, mit  $\text{AgNO}_3 + \text{HNO}_3$  eine Trübung, mit  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  braune Flocken, mit  $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$  weisslichen Niederschlag. Phosphorsäure konnte nicht nachgewiesen werden.

Das Resultat der Untersuchung des wässrigen Auszuges war also Beweis des Vorhandenseins von einem durch Alkohol fällbaren Schleim, Abwesenheit von Mannit, Rohr- und Traubenzucker.

b) Behandlung mit kochendem Wasser.

Den Rückstand der Drogue nach Behandlung mit kaltem Wasser theilte ich in zwei Theile. Die eine Hälfte (entsprechend 500 g. der Alge) wurde eine halbe Stunde lang mit 7 Liter Wasser gekocht, die noch heisse Flüssigkeit in einer vorher guterhitzten Presse stark abgepresst. Diese Vorsichtsmaassregeln sind nöthig, da das noch heisse Decoct leicht zu einer festen Gallerte erstarrt.

Das Auskochen wurde wiederholt, doch erstarrte das zweite Decoct nur zu einer schwachen Gallerte. Es wurde also nicht weiter verarbeitet.

Das erste Decoct wurde auf dem Wasserbade geschmolzen und durch Papier heiss filtrirt. Das Filtrat erstarrte beim Erkalten zu einer klaren sehr festen gelben Gallerte. Diese wurde in haselnussgrosse Stückchen zerschnitten und in kaltem Wasser stehen gelassen, wobei der gelbe Farbstoff rasch in Lösung ging. Jodlösung färbte das Waschwasser tiefblau-violett, eine Reaction, welche dem im *Fucus amylaceus* enthaltenen Stärkemehl zuzuschreiben ist; denn lässt man das Waschwasser mit wenig Diastase kurze Zeit bei  $40^\circ \text{C}$ . stehen, so bleibt wegen Ueberführung der Stärke in Maltose und Dextrin die Jodreaction aus.

Das Waschen mit Wasser wurde fortgesetzt, bis die vollkommen farblose und fast vollkommen durchsichtige Gallerte keine Stärkereaction mehr lieferte, was gewöhnlich mehrere Tage beanspruchte. Sie wurde dann auf dem Wasserbade geschmolzen, auf Teller gegossen und erkalten gelassen. Die Gelée wurde darauf in Streifen zerschnitten und auf mit Fett bestrichenen Glasplatten bei  $40^\circ \text{C}$ . getrocknet. Nach dem Trocknen wurde alles Fett durch

Petroleumäther entfernt. Die auf diese Weise in farblosen durchsichtigen Streifen erhaltene Gelose sah wie Gelatine aus.

Ich habe wiederholt vergeblich versucht, diese Gallerte in die Form zu bringen, in welcher der Agar-Agar im Handel vorkommt, nämlich in langen Streifen mit quadratischem Querschnitt. Um dieses zu erreichen, soll man lange Streifen der Gallerte in der Nacht gefrieren lassen. Die Eiskrystalle thauen dann am anderen Tage in der Sonnenwärme auf und das so abgeschiedene Wasser soll entweder abtropfen oder verdampfen. Auf diese Weise gelang es mir nicht ein befriedigendes Resultat zu erreichen, obgleich die Temperatur zuweilen bis  $-18^{\circ}$  R. fiel. Die Gallerte gefriert wohl, aber beim Aufthauen bei Zimmertemperatur wird das Wasser fast vollkommen wieder absorbirt.

Die Gelose ist stickstofffrei. In kaltem Wasser absorbirt sie vielmal ihr Volum und quillt in Folge dessen stark auf. Sie löst sich aber nicht oder nur in sehr geringer Menge, da das Filtrat durch basisches Bleiacetat immer getrübt wird. Beim Kochen löst sie sich leicht zu einer schwach opalescirenden Flüssigkeit auf, welche beim Erkalten eine feste Gallerte bildet. Die Opalescenz war jedoch so stark, dass sie einer Bestimmung des Drehungsvermögens im Wege stand und ich konnte eine Linksdrehung nur nachweisen, nicht aber bestimmen.

Die warme wässrige Lösung wird durch basisches Bleiacetat gelatinös gefällt; durch Boraxlösung wird sie nicht verdickt. Mit Fehling's Solution werden grünliche Flocken praecipitirt; beim Kochen tritt aber keine Reduction ein.

Mit einer verdünnten Mineralsäure gekocht, geht die Gelose in Zucker über und beim Erwärmen mit Fehling's Kupferlösung wird nun Kupferoxydul ausgeschieden.

Concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure lösen die Gelose zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche jedoch Zucker enthält. Das Auflösen in concentrirter Säure geschieht also nicht ohne Zersetzung.<sup>1</sup> Die Solution in Salzsäure wird durch Ammoniak nicht gefällt und durch Kalilauge gelb gefärbt, eine Reaction, welche der Einwirkung des Alkalis auf Zersetzungsproducte des Zuckers zuzuschreiben ist.

---

1) Nach Knoop und Schnedermann soll dieses beim Lichenin nicht der Fall sein. Siehe in der bereits citirten Dissertation von Berg.

Sehr verdünnte Kalilauge löst die Gelose nicht auf, in stärkerer (etwa 5procentiger) quillt sie zu einer vollkommen durchsichtigen glashellen Gallerte auf, die in der Flüssigkeit kaum wahrnehmbar ist. Ammoniak bewirkt keine sichtbare Veränderung. In Eisessig quillt die Gelose nicht auf. Durch concentrirte Schwefelsäure und Jod wird sie nicht gebläuet. Kupferoxydammoniak löst sie nicht auf. Diese beiden Reactionen beweisen, dass wir es hier nicht etwa mit einer in heissem Wasser löslichen Modification der Cellulose zu thun haben. Durch die Unlöslichkeit in Kupferoxydammoniak unterscheidet sich die Gelose von dem Lichenin Berg's.

Aus ihrer wässrigen Lösung wird die Gelose durch Alkohol gefällt, doch geschieht dieses erst, nachdem mehrere Raumtheile absoluten Alkohols zugesetzt worden. Eine warme  $2\frac{1}{2}$  procentige Solution wird auf Zusatz von 6 Raumtheilen absoluten Alkohol nur opalescent. Mit 3—4 Raumtheilen bildet sie nach dem Erkalten eine Gallerte. Zusatz von Salzsäure erleichtert die Fällung, aber auch dann sind nicht weniger als 6 Raumtheile Alkohol nöthig und das resultirende Gemisch ist so dickflüssig, dass an eine Filtration nicht zu denken ist.

Um aus der Gelose Schleimsäure darzustellen, wurde 0,5 g. mit 3,0 C.C. Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,2 auf dem Wasserbade erwärmt und darauf bei Zimmertemperatur stehen gelassen.<sup>1</sup> Kleine Krystalle einer organischen Säure setzten sich langsam ab. Sie schienen mit der in einem Nebenversuch aus dem arabischen Gummi erhaltenen Schleimsäure identisch zu sein. Doch stimme ich auch Schmidt<sup>2</sup> bei, wenn er auf solche Versuche wenig Gewicht legt, denn das Gelingen des Versuches hängt sehr von der Weise ab, in welcher man ihn ausführt und halte ich die Eigenschaften des beim Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure entstehenden Zuckers für wichtiger als solche Oxydationsproducte wie die Schleimsäure.

Da die Gelose Payens beim fortgesetzten Kochen mit Wasser nach Porumbaru<sup>3</sup> in eine die Fehling'sche Lösung reducirende, nicht gelatinirende Substanz umgewandelt wird, so führte ich auch

---

1) Siehe Kiliani, Berichte d. d. chem. Ges. XIII. 2304.

2) loc. cit.

3) loc. cit.

mit der Gelose aus *Sphaerococcus lichenoides* einen ähnlichen Versuch aus. Nachdem ich aber 3 Tage lang (im Ganzen circa 27 Stunden) in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen gekocht hatte, konnte ich weder in der Flüssigkeit, noch in der Gallerte die geringste Veränderung wahrnehmen. Möglicherweise war die Gelose Porumbarus mit einer Spur Mineralsäure verunreinigt, die die Umwandlung in Zucker bewirkte. Beim Auswaschen der Gallerte mit einer verdünnten Säure bleibt eine Spur letzterer, sogar nach oft wiederholter Behandlung mit reinem Wasser, leicht in der Gallerte zurück. Davon habe ich mich durch eigene Versuche überzeugt.

Durch die obenbeschriebenen Reactionen unterscheidet sich die Gelose des *Fucus amylaceus* leicht von dem Lichenin der *Cetraria islandica*. Namentlich ist die Unlöslichkeit der Gelose in Kupferoxydammoniak und in Kalilauge charakteristisch. Mit der Gelose Payen's, wie sie neulich von Porumbaru und Morin beschrieben worden ist, scheint sie identisch zu sein, weshalb ich den von Payen vorgeschlagenen Namen beibehalten habe.

0,6765 g. der feinzerschnittenen Gelose verlor im Verlaufe von 4 Wochen beim Trocknen über Schwefelsäure 0,0715 g. Feuchtigkeit = 10,56 Proc. und hinterliess beim Verbrennen 0,0295 Asche = 4,36 Proc. Letztere enthielt keine Spur Kohlensäure. Eine andere Portion verlor bei 110° 10,80 Proc. Feuchtigkeit. — Demnach entweicht das Wasser vollständig beim Trocknen über Schwefelsäure.

0,2773 feuchte aschenhaltige Gelose lieferte beim Verbrennen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome:

$$\begin{array}{ll} \text{H}^2\text{O} = 0,1565 & \text{H} = 5,99 \text{ Procent} \\ \text{CO}^2 = 0,3952 & \text{C} = 45,65 \end{array}$$

0,4283 g. lieferte:

$$\begin{array}{ll} \text{H}^2\text{O} = 0,2415 & \text{H} = 5,98 \text{ Procent} \\ \text{CO}^2 = 0,6075 & \text{C} = 45,45 \\ \text{Mittel} & 4(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5) - \text{H}^2\text{O} \\ \text{C} = 45,55 & 45,71 \\ \text{H} = 5,99 & 6,03. \end{array}$$

Demnach ist die Gelose ein Kohlehydrat und zwar entspricht die Formel  $4(\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5) - \text{H}^2\text{O}$  am besten den analytischen Resultaten.

Payen fand:

$$\begin{array}{ll} \text{C} = 42,77 \text{ Procent} \\ \text{H} = 5,77 \end{array}$$

Porumbaru schreibt der Gelose die Formel  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$  zu, doch giebt er die Temperatur nicht an, bei welcher die Substanz getrock-



net wurde. Ueberhaupt befanden sich in seinem Aufsatz keine Zahlen, so dass ich seine Resultate mit den meinigen nicht genau vergleichen kann.

Um zu erfahren, wie rasch sich die Gelose in Zucker überführen liess, führte ich folgenden Versuch aus.

0,7922 trockne, aschenfreie Gelose wurde mit 150 C.C. 2procentiger Schwefelsäure in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben gekocht und nach 1, 2, 4, 6 und 8 Stunden der Zuckergehalt<sup>1</sup> bestimmt.

Nach 1 Stunde enthielt die Flüssigkeit . . . . .	53,7	Procent	} der angewandten Substanz Zucker
- 2 Stunden - - - - -	61,8	-	
- 4 - - - - -	68,6	-	
- 6 - - - - -	73,3	-	
- 8 - - - - -	75,8	-	

Während des Kochens wurde die Flüssigkeit zunächst trübe (was möglicherweise von äusserst geringen Spuren Eiweiss herrührt), darauf gelb, braun und setzte schliesslich beim Stehen braune Flocken ab. Diese lösten sich leicht in Kalilauge und fielen auf Zusatz von einer Säure wieder heraus. Es sind diese Flocken ein Zersetzungsproduct des Zuckers, wahrscheinlich eine in Wasser schwerlösliche organische Säure (wie etwa die Sachulminsäure Sestini).<sup>2</sup>

Aus diesem Versuche ergibt es sich, dass die Inversion des Zuckers nur langsam vor sich geht und dass wegen Zersetzung desselben die Ausbeute an Zucker sich nicht genau bestimmen lässt.

Nach Berg<sup>3</sup> lässt sich das Lichenin beim Kochen mit verdünnter Säure leicht und vollständig in Zucker überführen.

Um den Zucker aus der Gelose darzustellen, wurde folgender Weg eingeschlagen.

15 g. der trocknen Substanz wurden 5 Stunden lang mit 750 C.C. 2procentiger Schwefelsäure gekocht und darauf einige Stunden in der Kälte stehen gelassen. Nach geschehener Filtration wurde die Schwefelsäure durch kohlen. Baryt entfernt und nach nochmaliger Filtration eine kleine in Lösung gebliebene Menge Baryt durch Schwefelsäure genau gefällt. Das Filtrat wurde jetzt mit basi-

1) Die Bestimmungen wurden mit der Fehling'schen Lösung gemacht, und die Resultate auf Traubenzucker berechnet.

2) Husemann, Pflanzenstoffe. 2. Auflage. pag. 188.

3) loc. cit.

schem Bleiacetat versetzt, wobei ein dunkelbrauner Niederschlag entstand; dieser wurde abfiltrirt und das Filtrat durch Schwefelwasserstoff entbleit. Nach Entfernung des Schwefelwasserstoffs durch einen raschen Luftstrom wurde die klare fast farblose Zuckerlösung bei circa 40° C. in flachen Glasschalen eingedampft.

Nach dem Entfärben der etwas concentrirten Lösung mit gereinigter Thierkohle untersuchte ich sie im Wild'schen Polaristrobometer. In einer 0,1 m. langen Röhre drehte sie 2,41° nach rechts.<sup>1</sup> Nach der Bestimmung mit der Fehling'schen Lösung enthielt die Flüssigkeit 2,07 % Zucker.<sup>2</sup> Das specifische Drehungsvermögen wurde aus der Gleichung

$$(\alpha)_D = \frac{V \times \alpha}{p \times l}$$

berechnet, wo V = Volum der Flüssigkeit in C.C., welches p g. active Substanz enthält; l = Länge der Röhre in Decimeter  $\alpha$  = beobachtete Drehung.<sup>3</sup> Demnach

$$(\alpha)_D = \frac{100 \times 2.41}{2.07 \times 1} = 116.4^\circ.$$

Dieses Drehungsvermögen stimmt mit demjenigen überein, welches Scheibler<sup>4</sup> und Reichardt<sup>4</sup> für die aus dem Metarabin, resp. Pararabin dargestellte Arabinose fanden, nämlich 116°—121° nach rechts.

Die Zuckerlösung wurde bei 40° C. bis zur Syrupconsistenz eingedampft und darauf in luftverdünntem Raum über Schwefelsäure stehen gelassen. Nach Verlauf von mehreren Wochen konnte ich den Zucker pulvern und in eine Stöpselflasche bringen. Nur einmal aber gelang es mir beim Eindampfen einer alkoholischen Lösung die Bildung von kleinen Krystallen wahrzunehmen.

1) Jede Bestimmung des Drehungsvermögens wurde bei Natriumlicht ausgeführt und ist das Mittel aus 4 Ablesungen in jedem Quadranten.

2) Auf Arabinose berechnet, da ich bald zeigen werde, dass der entstehende Zucker nicht Traubenzucker, sondern wahrscheinlich Arabinose ist. Nach Kiliani (loc. cit.) verhält sich das Reduktionsvermögen der Arabinose zu demjenigen der Dextrose wie 500 : 558.

3) Schwanert, Lehrbuch der ph. Chemie. Auch aus der Wild'schen Formel

$$(\alpha)_D = \frac{\alpha}{\epsilon \times \lambda \times d}.$$

4) loc. cit.

5) loc. cit.

0,5240 g. verlor beim weiteren Trocknen über Schwefelsäure im Verlaufe von 6 Wochen 0,0054 g. Feuchtigkeit = 1,03 % und hinterliess beim Verbrennen 0,0628 g. Asche = 11,98 %. Die Asche brauste mit einer verdünnten Säure schwach auf.

0,4210 g. wurden in 30 C.C. Wasser gelöst und die Solution im Polaristrobometer untersucht. Das spezifische Drehungsvermögen berechnete sich diesmal zu

$$(\alpha)_D = + 78,6^\circ$$

oder  $\frac{2}{3}$  der vorhergefundenen Zahl. Auch nach viertelstündigem Erwärmen auf dem Dampfbade blieb die Zahl constant. Dieses stimmt jedoch mit Kilianis Bestimmung des Drehungsvermögens der Arabinose (resp. Lactose) überein. Kiliani fand nämlich, dass das spezifische Drehungsvermögen einer frisch dargestellten Arabinoselösung fiel, allmählich von  $145^\circ$ — $87^\circ$ . Dagegen blieb nach viertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade das Drehungsvermögen constant bei  $79,0^\circ$ . Eine einprocentige Lösung wurde mit Hefe versetzt und in einem warmen Orte stehen gelassen. Es trat aber keine Gährung ein. Eine Wiederholung des Versuches ergab dasselbe Resultat, während eine Traubenzuckerlösung rasch in Gährung versetzt wurde.

0,4 g. mit 2,5 C.C. Salpetersäure vom spec. Gew. 1,2 wurde auf dem Dampfbade erwärmt und lieferte beim Stehen krystallinische Schleimsäure.

Die Fehling'sche Kupferlösung, sowie auch die Sachsse'sche Quecksilberlösung wurden in der Kälte reducirt. Ammoniakalisches Bleiacetat fällte voluminös und der Niederschlag wurde beim Kochen roth.

Dass dieser Zucker nicht Traubenzucker ist, beweist zunächst die Unfähigkeit in Berührung mit Hefe zu gähren, dann aber auch das spezifische Drehungsvermögen. Am besten stimmen die Eigenschaften, mit denen der Arabinose überein, wie sie von Scheibler,<sup>1</sup> Reichardt<sup>2</sup> und Kiliani<sup>3</sup> angegeben worden sind.

Scheibler stellte die Arabinose aus Metarabin, Reichardt aus Pararabin dar. Beide finden das spezifische Drehungsvermögen  $116^\circ$ — $121^\circ$  nach rechts. Nach Kiliani soll die Arabinose mit der

1) loc. cit.

2) loc. cit.

3) loc. cit.

aus dem Milhzucker darstellbaren Lactose identisch sein und das spec. Drehungsvermögen nach viertelstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, constant  $79,0^{\circ}$  sein. Den Unterschied in den beiden von mir ausgeführten Bestimmungen habe ich mir nicht erklären können. Merkwürdig ist es, dass die eine fast genau mit der von Reichardt und Scheibler gefundenen Zahl übereinstimmt, während die andere ebenso gut der Bestimmung Kilianis entspricht.

Kiliani stellte aus der Arabinose Schleimsäure dar, was Scheibler nicht gelingen wollte; in der Unfähigkeit, durch Hefe in Gährung versetzt zu werden, stimmen aber beide überein.

Im Ganzen halte ich es für gerechtfertigt, den aus der Gelose entstehenden Zucker als Arabinose zu betrachten. Jedenfalls ist er aber mit dem von Berg aus dem Lichenin erhaltenen Zucker nicht identisch, denn dieser war gährungsfähig und besass ein geringeres Drehungsvermögen, wie ich mich auch durch eigene Versuche überzeugt habe.

Wegen des hohen Aschengehaltes und der darin enthaltenen Kohlensäure konnte ich von einer Elementaranalyse kein befriedigendes Resultat erwarten; doch führte ich zwei Analysen aus und erhielt

aus 0,4344 feuchtem aschenhaltigem Zucker

$$\text{H}^2\text{O} = 0,2267 \quad \text{H} = 6,52\%.$$

$$\text{CO}^2 = 0,5877 \quad \text{C} = 42,23 -$$

aus 0,4427 g.

$$\text{H}^2\text{O} = 0,2297 \quad \text{H} = 6,51\%.$$

$$\text{CO}^2 = 0,5977 \quad \text{C} = 42,32 -$$

$$\text{Mittel} \quad 2(\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6) - \text{H}^2\text{O}$$

$$\text{C} = 42,27 \quad 42,15$$

$$\text{H} = 6,52. \quad 6,39.$$

Nach Kiliani, Scheibler und Reichardt kommt der Arabinose die Formel  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$  zu. Löst man etwas Gelose in kochendem Wasser auf und setzt man dann eine verdünnte Mineralsäure zu, so verliert die Flüssigkeit fast sofort die gelatinirende Eigenschaft, obgleich die Gelose noch lange nicht vollständig in Zucker umgewandelt ist, wie ich auch gezeigt habe. Daraus lässt sich von vornherein auf die Existenz eines Zwischenproductes schliessen, welches man etwa mit dem Dextrin vergleichen könnte.

7 g. der Gelose wurden mit 2procentiger Schwefelsäure bis zur vollständigen Lösung erhitzt, was auch rasch geschah. Da

diese Flüssigkeit beim Erkalten nicht mehr gelatinirte, so entfernte ich die Schwefelsäure sofort durch Zusatz von Baryumcarbonat. Das Filtrat behandelte ich nach der schon bei der Darstellung des Zuckers beschriebenen Methode.

Als Resultat erhielt ich ein weissliches Pulver, welches sich von der Gelose durch seine Leichtlöslichkeit in Wasser, von dem Zucker durch seine geringe Hygroskopicität unterschied. Um dasselbe von anhaftendem Zucker zu befreien, kochte ich es wiederholt mit absolutem Alkohol aus. Das heisse Filtrat setzte beim Erkalten weisse Flocken ab. Die alkoholische Lösung zur Trockne verdampft, hinterliess eine gelbe hygroskopische Masse, welche viel Zucker enthielt.

Das in Alkohol schwerlösliche Pulver bildete die Hauptmasse. Es löste sich in kaltem Wasser leicht auf. Die Solution reducirte aber die Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht; auch beim Erhitzen trat keine sofortige Reduction ein; beim Stehen aber schied sich allmählich das Kupferoxydul ab. Der durch ammoniakalisches Bleiacetat erzeugte Niederschlag nahm beim Kochen eine schwärzliche Farbe an. Zusatz von Alkohol trübte die wässrige Lösung.

0,1770 g. verlor beim Trocknen über Schwefelsäure 0,0125 g. Feuchtigkeit = 7,06 % und hinterliess beim Verbrennen 0,0248 g. Asche = 14,0 %.

0,3682 g. wurde in 30 C.C. Wasser gelöst. Die Solution drehte den polarisirten Lichtstrahl in 0,2 m. langem Rohre 0,62° nach rechts, demnach

$$(\alpha)_D = 31,9^\circ.$$

Aus diesen Versuchen ergibt es sich, dass ein Zwischenproduct zwischen der Gelose und dem daraus entstehenden Zucker jedenfalls existirt, dass es aber mit dem Dextrin nicht identisch ist.

Als Resultat der Untersuchung des wässrigen Decocts hat sich demnach ergeben:

- 1) dass die in kochendem Wasser lösliche Substanz ein Kohlehydrat ist und dass sie wahrscheinlich mit der Gelose Payens identisch ist,
- 2) dass der beim Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure entstehende Zucker Arabinose ist,

- 3) dass bei dieser Invertirung eine Zwischensubstanz entsteht,
- 4) dass durch kochendes Wasser auch Stärke gelöst wird,
- 5) dass die Gelose mit dem Lichenin nicht identisch ist.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

## Liquor Aluminium acetici.

Von Th. Poleck.

(Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.)

Liquor Aluminium acetici wurde zur Aufnahme in die deutsche Pharmacopöe empfohlen durch den deutschen Apotheker-Verein, das K. Bayerische Kriegs-Ministerium, die Sanitäts-Direction des Kgl. Sächsischen Armee-Corps und von vielen anderen Seiten. Gleichzeitig schlug der deutsche Apotheker-Verein die ursprüngliche Vorschrift von Burow für seine Darstellung vor. Die zur Revision der Pharmacopöe niedergesetzte Commission beschloss in Folge dieser Anträge die Aufnahme des Präparats in die Pharmacopöe.

Bei der Bearbeitung dieses Gegenstands handelte es sich zunächst um die Feststellung, wo überhaupt, in welcher Concentration, von welcher Beschaffenheit und nach welcher Methode bereitet dieser Liquor in den Kliniken der deutschen Universitäten und in den grossen Krankenhäusern angewandt werde? Dies konnte nur auf dem Wege einer Enquête erreicht werden. Nachstehende Fragen wurden an die Kliniker aller deutschen Universitäten, auch an jene in Prag und Wien und an einzelne andere Aerzte gesandt. Leider fand in Prag und Wien diese Anfrage keine Berücksichtigung, während sie von allen übrigen Seiten in bereitwilligster Weise beantwortet wurde.

- 1) In welcher Concentration wird der Liquor Alum. acet. für die dortigen Kliniken dispensirt?
- 2) Nach welcher Methode wird er bereitet?
- 3) Ist der Gehalt an Alkali-Acetat gleichgiltig für seine Anwendung?
- 4) Der durch Wechsellöser von Blei-Acetat und Alaun oder Aluminium-Sulfat bereitete und im Handel vorkom-

mende Liquor ist immer bleihaltig, wenn er vorher nicht mit Schwefelwasserstoff behandelt worden ist. Ist ein solcher, der Löslichkeit des Blei-Sulfats in essigsauren Salzen entsprechender Bleigehalt zulässig? Vielleicht für die äussere Anwendung, wohl kaum für die innere?

- 5) Würde bei der Bereitung des Liquors durch Umsetzung von Aluminium-Sulfat mit Baryum-Acetat ein eventueller geringer Gehalt an Baryum-Acetat die Wirkung des Liquors gefährden?
- 6) Ist, wie dies von einer Seite vorgeschlagen, in einer achtprocentigen Lösung des Liquors ein Gehalt von ca. 40 Proc. Alkohol zulässig?
- 7) Ein Gehalt an Glycerin ist wohl irrelevant?

Als Resultat dieser Enquête stellte sich Nachstehendes heraus:

- 1) Liq. Alum. acet. fand bis jetzt gar keine Anwendung in den Kliniken von Rostock, Giessen, Tübingen, München, Bonn, in der medicinischen Klinik in Freiburg, in der gynäkologischen Klinik in Kiel, im allgemeinen Krankenhause in Augsburg.
- 2) Er findet Anwendung und wird dargestellt aus Blei-Acetat und Alaun ohne Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Berlin, Königsberg, Würzburg, Carlsruhe, Kiel, in den Apotheken von Augsburg, Hamburg, Marienburg.
- 3) Er wird aus denselben Präparaten dargestellt bei gleichzeitiger Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Greifswald, Halle, Leipzig.
- 4) Er wird aus Calcium-Acetat und Aluminium-Sulfat dargestellt in Königsberg zum inneren Gebrauch, von Apotheker Düring in Obertiefenbach.
- 5) Darstellung aus Natrium-Aluminium-Carbonat und colloïdaler Patent-Thonerde. Breslau, Heidelberg, Göttingen, Strassburg, Freiburg in der chirurgischen Klinik.

Bei seiner Anwendung war die Concentration meist 2 %, doch wurde es für wünschenswerth erachtet, dass ein Liquor mit 10 % Aluminium-Acetat vorrätig gehalten werde, in Heidelberg und Göttingen wurde sogar eine 15 % Lösung dargestellt.

Ein Bleigehalt wurde überall für den inneren Gebrauch für unzulässig, für die chirurgische Anwendung dagegen von den meisten Seiten für zulässig erklärt, da man von einem solchen

geringen Bleigehalt! bis jetzt eine nachtheilige Wirkung nicht beobachtet habe, was jedoch auch von einer anderen Seite bestritten wurde.

Ein Gehalt an Baryum-Acetat wurde von allen Seiten für unstatthaft erachtet, ebenso ein hoher Gehalt an Alkohol, dagegen wurde der, durch die Darstellung aus Alaun bedingte Gehalt an Kalium-Acetat und auch eine Beimischung von Glycerin innerhalb mässiger Grenzen für irrelevant erklärt.

Nach einer Mittheilung des Kaiserlichen Reichs-Gesundheitsamtes verhielt sich bei den im Laboratorium desselben angestellten Versuchen über Desinfection des Aluminium-Acetat ganz übereinstimmend mit einer concentrirten Lösung von Alaun, „denn Milzbrandsporen waren nach zehntägigem Aufenthalte in der Lösung nicht getödtet und in Nährlösungen wirkte sie in einem Verhältniss von 1 : 30 aufhebend und bei 1 : 70 noch merkbar verhindernd auf die Entwicklung der Milzbrandbacillen.“

Alle klinischen Versuche mit Aluminium-Acetat und wahrscheinlich auch jene im Kaiserlichen Gesundheitsamt sind mit Lösungen angestellt, welche durch Wechselersetzung von Blei-Calcium-Baryum-Acetat einerseits und Alaun oder Aluminiumsulfat andererseits, oder durch Auflösen von Thonerde in Essigsäure gewonnen worden waren. Wenn wir nun auch durch die Arbeit von Walter Crum (Liebig's Annalen Bd. 89. 1854) wissen, dass in allen diesen Lösungen wahrscheinlich  $\frac{2}{3}$  Aluminium-Acetat  $\text{Al}^3(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4(\text{OH})^2$  neben freier Essigsäure vorhanden ist, so müssen wir bei der Analyse doch mit dem normalen Salz rechnen. Bei der Darstellung aus colloïdaler Thonerde oder aus kohlensaurem Natrium-Aluminat pflegt gewöhnlich noch mehr Essigsäure vorhanden zu sein, als dem normalen Salz entspricht.

Es wurden sämmtliche bekannten Bereitungs-Methoden und eine Anzahl käuflicher Präparate einer eingehenden experimentellen Kritik unterzogen.

Die Analyse der käuflichen Aluminium-Sulfate wurde in nachstehender Weise ausgeführt. Der Gehalt an Aluminium-Sulfat wurde nach der Methode von Erlenmeyer bestimmt. Die Lösung desselben wurde nach Zusatz einer überschüssigen Menge von Chlorbaryum und einigen Tropfen Phenolphthaleïn-Lösung mit Normal-Kali bis zum Erscheinen der rothen Farbe titrirt. 1 C.C. norm. Kalilösung ist gleich  $\frac{667}{6000} = 0,111 \text{ g. Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 18\text{H}^2\text{O}$  oder



0,0571 g.  $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3$ . Die Thonerde wurde durch Ausfällung mit Ammon bestimmt, das Filtrat in einer Platinschale zur Trockne verdampft und nach Verjagung der Ammonsalze und schwachem Glühen der Rückstand von Alkalisulfat, vorwiegend Natriumsulfat, gewogen.

In derselben Weise wurde das Aluminium-Acetat bestimmt. 1 C.C. norm. Kali =  $\frac{409}{6000} = 0,0681$  g.  $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^6$  oder  $\frac{325}{4000} = 0,0812$  g.  $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4(\text{OH})^2$ . Nach Ausfällung der Thonerde wurden die Alkalien oder der Kalk und die Schwefelsäure in derselben Lösung bestimmt.

1) Die Burow'sche Lösung und die übrigen Darstellungsmethoden, welche sich auf die Wechselzersetzung von Alaun oder Aluminiumsulfat und Bleiacetat gründen.

Diese Präparate sind sämtlich bleihaltig, entsprechend der Löslichkeit des Bleisulfats in essigsauren Salzen. Weder durch einen Ueberschuss von Alaun, noch durch Natriumsulfat, wie dies von einigen Seiten vorgeschlagen, gelingt die völlige Entfernung des Bleis, sie können nur durch die Behandlung mit Schwefelwasserstoff davon befreit werden, wie dies in Greifswald, Halle und Leipzig geschieht. Abgesehen von der umständlichen Operation erhält dadurch der Liquor einen unangenehmen, schwer zu beseitigenden Geruch.

Die Haltbarkeit ist verschieden. Am besten hält sich das Präparat nach der ursprünglichen Vorschrift von Burow, alle übrigen Präparate fangen nach kurzer Zeit an zu opalisiren und endlich zu sedimentiren. Weder Alkohol noch Glycerin vermehren die Haltbarkeit. Der nach Hager's letzter Vorschrift mit Zusatz von Glycerin und Alkohol bereitete Liquor hatte nach kurzer Zeit einen dicken Bodensatz gebildet.

Der Gehalt an Aluminium-Acetat, welches bei dieser Bereitung als normales Salz vorhanden sein müsste oder wenigstens als solches gemessen wird, ist je nach den verschiedenen Vorschriften, deren Angabe ich hier unterlasse, verschieden. Ein nach der Vorschrift von Wimmel bereitetes Präparat enthielt 3,5 %, nach jener von Jassoy 7,3—8,5 %, nach Hager 8 %, ein von Gehe bezogenes 8,6 %, von Trommsdorff 8,7 %, von Merck 8,3 % normales Acetat  $\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^6$ .

## 2) Vorschriften zur Darstellung aus Colloidal-Thonerde und aus Natrium-Aluminium-Carbonat nach Apotheker Müller in Breslau.

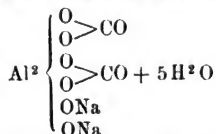
Die von Müller zuerst empfohlene und in der chemischen Fabrik in Goldschmieden bei Breslau fabricirte Patent- oder Colloidal-Thonerde zeigt je nach ihrer Aufbewahrung, der Temperatur, welcher sie ausgesetzt war, eine verschiedene Löslichkeit in Essigsäure. Dazu kommt, dass ihr Wassergehalt und auch der Gehalt an anderen Bestandtheilen ein wechselnder ist, so dass man gegenwärtig von ihrer Verwendung zur Darstellung des Liquor Aluminii acetic fast überall abgesehen hat.

Ein Präparat von constanter Zusammensetzung scheint dagegen die in derselben Fabrik producirte kohlensaure Natron-Thonerde zu sein. Ueber ihre Fabrication und ihre Zusammensetzung ist noch nichts Näheres veröffentlicht worden.

Das interessante Präparat ist eine weisse, in Wasser unlösliche Masse, welche geschmacklos ist, kaum alkalisch reagirt, mit Säuren stark aufbraust und sich darin vollständig auflöst. Bei 100° verliert das lufttrockene Präparat keine Kohlensäure, dagegen entwickelt es dieselbe fortdauernd beim Kochen mit Wasser, wobei sich Thonerde abscheidet. Es ist wahrscheinlich, dass auf diesem Wege bei hinreichend lange fortgesetztem Kochen die Gesamtmenge der Kohlensäure fortgehen würde. Beim Glühen geschieht dies, die geglühte Masse erhitzt sich stark beim Benetzen mit Wasser.

Das Präparat verlor bei 100° 12,09 % Wasser, der Glühverlust betrug 49,5 %, der Kohlensäuregehalt des lufttrocknen Präparats, gewichtsanalytisch nach der Methode von Fresenius bestimmt, 23,82 — 23,90 %, des bei 100° getrockneten 23,04 %. Nach dem Glühen war es kohlensäurefrei. Es enthielt 31,9 % Thonerde und 17,8 % Natriumoxyd  $\text{Na}^2\text{O}$ .

Daraus berechnet sich annähernd nachstehende Formel:



welche verlangt 30,3 %  $\text{Al}^2\text{O}^3$ , 18,7 %  $\text{Na}^2\text{O}$  und 25,65 %  $\text{CO}^2$ ,

Auf dieser Zusammensetzung beruht die Vorschrift von Müller, welche auf 400 Theile Acid. acetic. dilut. 100 Theile dieses Präparats und 500 Theile Wasser nehmen lässt. Der Rechnung nach würde die Lösung 10 % normales Aluminium-Acetat enthalten, sie enthält aber noch einen Ueberschuss von Essigsäure. Diese Lösungen sind nicht haltbar, schon nach wenigen Tagen trüben sie sich und setzen dann bald dicke Niederschläge ab, auch sind sie wechselnd in ihrer Zusammensetzung und in ihrem Gehalt an freier Säure. Der von Müller vorgeschlagene Zusatz von Glycerin vermehrt ihre Haltbarkeit nicht.

Die Auflösung von frisch gefällter Thonerde in Essigsäure gab ganz unbefriedigende Resultate, die Lösungen waren nur wenige Tage haltbar.

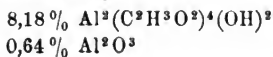
### 3) Zersetzung von Aluminiumsulfat durch Baryum-Acetat.

Es wurden eine Anzahl Versuche in dieser Richtung angestellt, jedoch mit nicht befriedigendem Erfolge. Bei der Bereitung setzte sich das Baryumsulfat nicht so leicht wie das Bleisulfat ab, die Präparate waren nicht haltbar. Ein Gehalt desselben an Baryum-Acetat wurde ärztlicherseits überall als unzulässig erachtet. Unter solchen Umständen erschien es in jeder Beziehung besser, von dieser Methode abzusehen.

### 4) Die Präparate des Apotheker Athenstaedt in Essen.

Diese Präparate, soweit sie aus Gemischen von Tartraten und Citraten des Aluminiums mit dem Acetat bestehen, sind von vornherein von der Aufnahme in die Pharmacopöe auszuschliessen, da sie eben kein reines Aluminium-Acetat sind. Von verschiedenen ärztlichen Seiten ist bemerkt worden, dass diese Präparate in ihrer Wirkung den reinen Acetaten des Aluminiums nachstehen.

Dagegen erhielt ich von Apotheker Athenstaedt einen Liquor Aluminii acetici, welcher allen Anforderungen an ein normales Präparat entsprach. Er war vollständig farblos, klar und besass nur einen schwachen Geruch nach Essigsäure. Die Analyse gab nachstehende Zusammensetzung:



0,19 %  $\text{CaSO}_4$   
0,39 %  $\text{Ca}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$   
0,23 %  $\text{Na}^2\text{SO}_4$ .

Dieser Liquor. enthielt mehr Aluminium, als dem  $\frac{2}{3}$  Acetat entsprach.

Auf meine Bitte hatte Apotheker Athenstaedt die Freundlichkeit, die Vorschrift zur Bereitung desselben der Pharmacopöe-Commission zur Verfügung zu stellen. Sie ging von einem basischen Aluminium-Acetat aus, dessen Darstellung sich Athenstaedt vorbehielt. Dieser Vorbehalt würde in jedem Falle die Aufnahme seines Präparats in die Pharmacopöe ausgeschlossen haben. Ich halte mich daher auch nicht für berechtigt, diese Darstellungsmethode hier mitzutheilen und zu discutiren.

#### 5) Zersetzung von Aluminiumsulfat durch Calcium-Acetat.

Die Bereitung des Liquor Aluminium acet. auf Grundlage dieser Zersetzung schien bessere Resultate zu versprechen, um so mehr als durch vorläufige Versuche festgestellt wurde, dass in einer concentrirten Lösung des Aluminium-Acetats sich das Calciumsulfat krystallinisch und fast vollständig abscheidet, sich daher leicht abpressen und die Flüssigkeit sich gut filtriren lässt.

Um eine auf diese Zersetzung fussende Vorschrift in die Pharmacopöe aufzunehmen, war es zunächst nothwendig festzustellen, ob das rohe Aluminiumsulfat im Handel von nahezu gleicher Beschaffenheit vorkommt und ob sich diese durch rasch und leicht auszuführende analytische Operationen feststellen lässt.

Aus zahlreichen, zum Theil nachstehend mitgetheilten und nach der oben beschriebenen Methode ausgeführten Analysen geht hervor, dass das rohe Aluminiumsulfat stets ohne freie Schwefelsäure und schwach basisch im Handel vorkommt, während dies bei den krystallisirten, als rein bezeichneten Präparaten nicht immer der Fall ist. Der Verbrauch der normalen Kaliflüssigkeit ist nur der Maassstab für die vorhandene Säure, die gewichts-analytische Bestimmung der Thonerde ergiebt dann die Grösse der Basicität. Fällt diese geringer aus, als die aus dem Verbrauch des Normalkali berechnete Thonerde, dann ist freie Säure vorhanden, ein Fall, welchen ich nur einmal bei einem als völlig rein bezeichneten krystallisirten Präparat beobachtet habe.

## Analysen verschiedener Aluminiumsulfate des Handels.

	1.	2.	3.
	Aus der Fabrik von Goldschmieden b. Breslau doppelt raffiniert	aus derselben Fabrik Prima raff.	v. Schuchardt in Görlitz rohes
$\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 18 \text{H}^2\text{O}$	92,58 %	90,20 %	98,96 %
$\text{Al}^2\text{O}^3$ . . . .	0,73 -	1,21 -	0,63 -
$\text{Na}^2\text{SO}^4$ . . . .	3,64 -	2,27 -	0,72 -
$\text{H}^2\text{O}$ . . . .	3,05 -	6,32 -	—
	100,00 %	100,00 %	100,31 %
	eisenfrei	eisenfrei	eisenhaltig
	4.	5.	6.
	von Schuchardt gereinigt	von Gehe rohes	v. Greifenberg i. Schlesien
$\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 18 \text{H}^2\text{O}$	89,06 %	97,93 %	93,01 %
$\text{Al}^2\text{O}^3$ . . . .	0,94 -	0,65 -	0,70 -
$\text{Na}^2\text{SO}^4$ . . . .	3,96 -	0,52 -	0,98 -
$\text{H}^2\text{O}$ . . . .	6,04 -	—	5,31 -
	100,00 %	99,10 %	100,00 %
	Spuren v. Eisen	stark eisenhaltig	eisenhaltig
	7.	8.	9.
	von Schuchardt reines kristal- lisirt	von Rob. Müller in Schöne- beck	Aus einer renom- mirten Fabrik als rein bezogen
$\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 18 \text{H}^2\text{O}$	90,01 %	92,65 %	85,23 %
$\text{Al}^2\text{O}^3$ . . . .	0,15 -	0,45 -	—
$\text{Na}^2\text{SO}^4$ . . . .	0,45 -	0,93 -	2,67 -
$\text{H}^2\text{O}$ . . . .	9,39 -	5,97 -	fr. $\text{H}^2\text{SO}^4$ 3,31 -
	100,00 %	100,00 %	$\text{H}^2\text{O}$ 8,79 -
	Spuren v. Eisen	schwach eisenhaltig	100,90 % eisenhaltig
	10.	11.	
	von Rob. Müller	v. Gehe Alum. sulfur. pur.	
$\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3$	52,50 %	54,98 %	
$\text{Al}^2\text{O}^3$ . . . .	0,12 -	0,15 -	
$\text{Na}^2\text{SO}^4$ . . . .	1,72 -	0,50 -	
$\text{H}^2\text{O}$ . . . .	45,66 -	44,37 -	
	100,00 %	100,00 %	
	Spuren v. Eisen	eisenhaltig.	

Diese Analysen lehren, dass das rohe Aluminiumsulfat des Handels 90 — 100 Procent  $\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 18 \text{H}^2\text{O}$  enthält und nur

ausnahmsweise wasserärmer vorkommt und dass das sogenannte reine krystallisirte Salz, im Handel 10 — 15mal theurer berechnete Aluminiumsulfat keinen Vorzug verdient. Es kann daher einer Vorschrift zur Bereitung des Liquor Aluminiumi acetici eine Handelswaare von dem mittleren Gehalt von 95 % zu Grunde gelegt werden, also ein Fabrikat, von welchem 1 g. 8,3—8,7 C.C. Normalkali verbraucht, entsprechend  $92-96,5\% \text{ Al}^2(\text{SO}^4)^3 + 18\text{H}^2\text{O}$ . Alle diese Präparate sind schwach basisch, der Gehalt an Alkalisulfaten wechselnd, meist unter einem Procent, doch auch bis nahezu vier Procent steigend. Nur erstere, deren Alkalisulfate ein Procent nicht übersteigen, werden zu benutzen sein. Völlig eisenfrei waren nur No. 1 u. 2. Die Grenze für den Eisengehalt wird dahin zu ziehen sein, dass ein Theil Aluminiumsulfat mit 10 Theilen Wasser eine farblose Lösung giebt, welche durch einen Tropfen einer dreiprocentigen Tanninlösung entweder gar nicht oder nur bläulich gefärbt wird.

Das zur Bereitung des Liquor Alum. acetic. dienende gefällte Calcium-Carbonat des Handels muss den Anforderungen der Pharmacopöe entsprechen.

Die ersten Versuche in dieser Richtung basirten auf der Wechselsersetzung von äquivalenten Mengen von Calciumcarbonat, Essigsäure und Aluminiumsulfat.

Es wurden unter mehrfacher Abänderung der Gewichtsmengen klare, fast farblose Flüssigkeiten von nachstehender Zusammensetzung erhalten.

	1.	2.	3.	4.
$\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{C}^2)^6$	9,69 %	8,09 %	12,43 %	5,46 %
$\text{Al}^2\text{O}^3$	0,11 -	0,27 -	0,76 -	—
$\text{CaSO}^4$	0,17 -	0,25 -	0,11 -	0,27 -
$\text{Ca}(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^2$	—	0,74 -	—	—
$\text{Al}^2(\text{SO}^4)^3$	—	—	0,73 -	0,23 -
p. sp.	1,050	1,044	1,0665	1,0292.

Sämmtliche Präparate trübten sich nach kurzer Zeit und liessen Niederschläge fallen und dies um so rascher bei Zimmer-Temperatur, während sie sich, im Keller aufbewahrt, relativ besser hielten.

Die Beobachtung von Walter Crum (l. c.), dass beim Erhitzen einer Lösung von Aluminium-Acetat und Kaliumsulfat ein Nieder-

schlag entsteht, die Flüssigkeit geradezu gelatinirt und beim langsamen Erkalten nach einiger Zeit wieder klar wird, liess hoffen, dass vielleicht ein Zusatz von Kaliumsulfat oder Kalium-Acetat die Trübung verhindere, die Haltbarkeit des Präparats daher vermehren werde. Dies schien auch der Fall zu sein, doch waren fast 1,5 % Kaliumsulfat nothwendig und damit der Erfolg der Haltbarkeit doch noch nicht gesichert. Günstiger wirkte der Zusatz von Kalium-Acetat. Es scheint in der That dieses Salz die grössere Haltbarkeit der Burow'schen Lösung zu bedingen, während Glycerin die Trübung nicht verhinderte und Zusatz freier Essigsäure sie beschleunigte.

Diese sämmtlichen Beobachtungen führten nun zu einer Methode der Darstellung, von welcher ich überzeugt bin, dass sie stets haltbare Präparate liefern werde. Sie fusst auf der zuerst von Walter Crum ausgesprochenen Ansicht, dass bei der Wechselzersetzung von Bleiacetat und Aluminium-Sulfat Bleisulfat,  $\frac{2}{3}$  Aluminium-Acetat und freie Essigsäure entstehen. Diese freie Essigsäure scheint die Ueberführung des  $\frac{2}{3}$  Acetats in die unlösliche Modifikation zu begünstigen. Es war daher ihre Beseitigung in Aussicht zu nehmen. Dies wurde in nachstehender Weise erreicht und dabei ein 95procentiges Aluminiumsulfat des Handels der Rechnung zu Grunde gelegt.

300 Theile Aluminium-Sulfat werden in 800 Theile Wasser gelöst und der Lösung 360 Theile verdünnte Essigsäure zugesetzt.

Andererseits werden

130 Theile gefällter kohlensaurer Kalk mit 200 Theilen

Wasser angerieben und diese Mischung der ersten Lösung allmählich hinzugefügt. Man lässt dann bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden unter öfterem Umrühren stehen, colirt, presst den Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen, ab, lässt absetzen und filtrirt. Die filtrirte Flüssigkeit betrug 1277 Theile, ihr specifisches Gewicht 1,0457.

Das Präparat war klar, farblos, nur schwach nach Essigsäure riechend. Nach Zusatz von 2 % Kaliumsulfat gelatinirte es beim Erhitzen im Wasserbade und wurde nach dem langsamen Erkalten nach kurzer Zeit wieder flüssig und klar.

Präparate von zwei verschiedenen Darstellungen besaßen nachstehende Zusammensetzung:

	1.	2.
$\text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4(\text{OH})^2$	7,76 %	7,69 %
$\text{Al}^2\text{O}^3$ . . . .	0,47 -	0,23 -
$\text{CaSO}^4$ . . . .	0,31 -	0,33 -
p. sp. . . . .	1,0457-	1,0455-

Die Uebereinstimmung der beiden Analysen leistet Gewähr dafür, dass, wenn das mitgetheilte Verfahren genau eingehalten wird, auch Präparate derselben Beschaffenheit und Zusammensetzung erhalten werden. Die beiden Processe der Abscheidung der Thonerde durch das Calcium-Carbonat und die Lösung der ersteren durch die vorhandene Essigsäure laufen nebeneinander her, letztere reicht grade zur Bildung von  $\frac{2}{3}$  Acetat aus. Das Präparat enthält keine freie Essigsäure und der Gehalt an Gyps ist so gering, dass er gar nicht in Betracht kommen kann.

Die Identität des Präparats wird festzustellen sein, durch die Farblosigkeit (fast farblos), den schwachen Geruch nach Essigsäure, durch die Eigenschaft mit 2 % Kaliumsulfat beim Erwärmen im Wasserbade zu gelatiniren und beim langsamen Erkalten wieder eine fast klare Flüssigkeit zu geben.

Die Grenze des Gehalts an Gyps wird dadurch bezeichnet, dass der Liquor mit dem doppelten Volumen Alkohol sofort wohl eine Trübung, aber keinen Niederschlag geben darf. Der Gehalt an Aluminium-Acetat wird durch Titriren mit Normal-Kali festgestellt. 10 g. des Liquors müssen nach Zusatz von Phenolphthalein-Lösung 9,2—9,8 C.C. Normal-Kali bis zur Röthung verbrauchen. Dies entspricht einem Gehalt von

$$7,5 - 8,0 \% \text{Al}^2(\text{C}^2\text{H}^3\text{O}^2)^4(\text{OH})^2.$$

Andererseits müssen 10 g. des Präparats mindestens 0,250—0,300 %  $\text{Al}^2\text{O}^3$  bei der Fällung mit Ammoniak geben. Das specifische Gewicht 1,045—1,046 allein genügt nicht zur Feststellung der vorschriftsmässigen Beschaffenheit des Präparats.

Die Aufbewahrung im Keller erscheint zweckmässig, obwohl Präparate im Laboratorium und in Räumen, deren Temperatur bisweilen 23—24 % erreichte, sich seit ca. 8 Wochen unverändert gehalten haben.

Unter solchen Umständen ist die vorstehend mitgetheilte Methode der Darstellung des Liquor Aluminii acetici zur Aufnahme in die Pharmacopöe vorgeschlagen worden.



Es ist mir schliesslich eine angenehme Pflicht, Herrn Apotheker Thümmel für die schwerwiegende Unterstützung zu danken, welche derselbe mir sowohl bei dieser, wie bei allen anderen, auf die Revision der Pharmacopöe bezüglichen Arbeiten hat zu Theil werden lassen, an denen zeitweise auch Herr Apotheker Blum in dankenswerther Weise sich betheiligt hat.

Breslau im Februar 1882.

---

## Ueber Liqueur Aluminae aceticae.

Von Dr. Vulpius in Heidelberg.

Herr Professor Poleck in Breslau hat die Güte gehabt, der Apotheke unseres academischen Krankenhauses schon vor einiger Zeit die zur Aufnahme in die neue Auflage der deutschen Pharmacopöe bestimmte Vorschrift für Liqueur Aluminae aceticae mitzutheilen, so dass man hier schon nach derselben arbeiten und über ihre Brauchbarkeit einige Erfahrungen sammeln konnte, welche allerdings recht günstig ausgefallen sind. Die Arbeit selbst bietet nicht die geringste Schwierigkeit, wenn man nicht versäumt, sich hierbei recht geräumiger und möglichst flacher Gefässe zu bedienen, da auch bei ganz allmählichem Eintragen des Calciumcarbonats immerhin noch ein gewaltiges Aufschäumen stattfindet, besonders bei centnerweiser Bereitung des Präparats, wie sie in grösseren Krankenhäusern nöthig wird. Wenn nach vollendetem Process beim Stehen sich eine so geringe Menge klarer Flüssigkeit über einem enormen Quantum von Gypsniederschlag sammelt, da ist man im ersten Moment sehr geneigt, über die neue Vorschrift den Stab zu brechen, weil man es für schwierig und zeitraubend ansieht, aus einer solchen Masse von Niederschlag noch irgend erhebliche Mengen heller Flüssigkeit zu erhalten. Zum Glück ist dieses Bedenken vollständig unbegründet, denn wenn auch von dem auf einem Spitzbeutel gesammelten Brei freiwillig wenig Liqueur abrinnt, so genügt schon ein leichtes Drücken mit der Hand, um ein schnelles Ablaufen der Lösung und in rapides Zusammensinken des Niederschlags zu veranlassen, und unter der Wirkung einer schwachen Presse schrumpft er zu einem so kleinen Volumen zusammen,

dass der Verlust an Thonerdeacetatlösung kaum nennenswerth ist. Bei Herstellung grosser Massen beabsichtigen wir die Trennung des Niederschlags von der Flüssigkeit mit Hülfe einer Centrifugaltrommel zu bewerkstelligen und glauben damit die Ausbeute noch zu erhöhen und den Zeitaufwand zu vermindern.

Nach kurzem Stehenlassen filtrirt der Liquor dann rasch und klar. Weder aus colloidalen Thonerde noch aus kohlen-saurem Natronaluminat haben wir je eine gleichzeitig so klare und farblose essigsaurer Thonerdelösung erhalten und, was ein Hauptvorthail, die Flüssigkeit hat sich auch nachträglich nicht getrübt, sondern ist bis zum Verbrauch des letzten Tropfens klar geblieben. Freilich haben wir auch aus colloidalen Patentthonerde ein immerhin befriedigendes Präparat herzustellen vermocht, allein es ist zu berücksichtigen, dass jenes Material den Transport bei Frosttemperatur nicht ohne Einbusse an seiner Löslichkeit erträgt, und ferner, dass sein Trockengehalt ein wechselnder ist, weshalb man, um sicher zu gehen, vor jeder Liquorbereitung zuerst eine Bestimmung des Gehalts an trockener Thonerde vornehmen und hiernach die Vorschrift bezüglich der zu verwendenden Essigsäuremenge abändern muss. Aerztlicherseits war man an unserer Anstalt mit Beschaffenheit, Verhalten und Wirkung der nach der neuen Vorschrift bereiteten essigsaurer Thonerdelösung vollständig zufrieden.

Um nun endlich auch noch der ökonomischen Seite zu gedenken, so gestalten sich hier die Rechnungsergebnisse gleichfalls recht günstig für den neuen Modus, wie folgende Berechnung zeigen mag.

Man erhält nach der neuen Vorschrift aus 3 Kg. Aluminiumsulfat, 3,6 Kg. verdünnter Essigsäure und 1,3 Kg. kohlen-saurem Kalk mit dem vorgeschriebenen Wasserzusatz rund 13 Kg. Liquor Aluminae aceticae von  $7\frac{1}{2}$  — 8 Procentgehalt an zweidrittelbasisch essigsaurer Thonerde. Nach den Grosseinkaufspreisen kostet das Kilo eisenfreies für den technischen Gebrauch bestimmtes Thonerdesulfat, wie es die Vorschrift vorsieht, 20 Pf., Acidum aceticum dilutum purissimum 60 Pf., Calcaria carbonica praecipitata pura 46 Pf., also die oben bezeichneten Mengen dieser Stoffe 0,60, resp. 2,18 und 0,60 M., zusammen 3 M. 38 Pf., somit das Kilo fertiger Liquor, von dem Werth der Arbeit abgesehen, 26 Pfennig. Billiger kommt das Präparat auch bei den anderen Bereitungsweisen nicht zu stehen, so dass auch von dieser Seite der Einfüh-

rung des neuen Verfahrens, über welches Herr Professor Poleck selbst in dieser Zeitschrift eingehend berichtet, kein Hinderniss im Wege steht.

---

## Die Ptomaine und ihre Bedeutung für die gerichtliche Chemie und Toxikologie.

Von Prof. Th. Husemann in Göttingen.

Ein nicht geringeres Interesse als die festen basischen Stoffe, welche sich unter dem Einflusse langsamer Fäulniss aus Eiweissstoffen entwickeln können, nehmen die flüchtigen Basen in Anspruch, die sich unter gleichen Verhältnissen bilden, und fast könnte es scheinen, wenn wir auf die bisherige Literatur Rücksicht nehmen, als ob derartige Basen noch weit leichter zu Weiterungen bei gerichtlich chemischen Analysen führen könnten als die festen Cadaveralkaloide, welche Selmi ausschliesslich unter der Bezeichnung der Ptomaine zusammenfasste. Nach der Terminologie des italienischen Chemikers würden wir die flüchtigen Fäulnissbasen nicht als eigentliche Ptomaine zu betrachten haben, doch schliessen sie sich in Bezug auf ihre Entstehung und hinsichtlich ihrer Beziehungen zur Toxikologie und gerichtlichen Chemie so eng an die eigentlichen Ptomaine an, dass es bedenklich erscheint, dieselben davon zu trennen.

Es ist nicht unwahrscheinlich, dass gerade diese flüchtigen Basen bei den Vergiftungen durch verdorbene Nahrungsmittel eine hervorragende Rolle spielen, vielleicht eine grössere als die Ptomaine im engeren Sinne. Es mag mir gestattet sein, auf jene älteren und wichtigen Arbeiten Schlossberger's<sup>1</sup> über das Wurstgift hinzuweisen, welche das letztere als zu dieser Kategorie der organischen Basen gehörig erscheinen lassen. So viel steht wenigstens fest, dass Schlossberger bei Untersuchung einer giftigen Wurst eine weder mit Trimethylamin noch mit Aethylamin, Amylamin und Phenylamin identische Ammoniakbase fand, welche aus normal beschaffenen Würsten nicht erhalten werden könnte. Es liegen mehrere Decennien zwischen den Arbeiten des verdienten

---

1) Archiv f. physiol. Heilkd. 1852. Ergänzungsheft; Archiv f. pathol. Anatomie. Band 11. 1857.

Tübinger Chemikers und der Gegenwart; das Material zur Aufhellung der für den Toxikologen so überaus wichtigen Frage über die chemische Natur dieses Zersetzungsgiftes ist seither sehr sparsam geworden. Der zur Zeit Kerner's für die Morbilität und Mortalität gewisser Kreise von Württemberg so überaus wichtige Botulismus, der nach Schlossberger von 1793—1853 400 Erkrankungen und mindestens 150 Todesfälle in Schwaben verschuldete, kommt nur noch in Intervallen von mehreren Jahren dort zur Beobachtung und ist in den letzten Jahrzehnten ausserhalb des ursprünglichen Wurstvergiftungsbezirks häufiger vorgekommen als innerhalb desselben. In den letzten 15 Jahren beträgt die Zahl der Fälle von echter Wurstvergiftung in ganz Deutschland nicht viel mehr als 20, die sich auf kaum ein Drittel von Erkrankungsherden bezieht; da nun aber in der Mehrzahl derartiger Vorkommnisse die giftige Wurst entweder total verzehrt wird oder doch nur Reste angetroffen werden, deren Qualität und Quantität zu einer chemischen Untersuchung nicht ermuntert, weshalb man sich begnügt, dieselben mit voraussichtlich negativem Erfolge an Hunde und Katzen zu verfüttern, darf man sich nicht wundern, dass die chemischen Untersuchungen zur Ausmittlung des Wurstgiftes vorläufig mit jenen interessanten Arbeiten Schlossberger's ihren Abschluss gefunden haben. Ein besonderer Umstern hat es gefügt, dass eine Partie giftiger Würste, welche von Rehburg aus an Sonnenschein abgesendet wurde, während der letzten Erkrankung des verdienten Chemikers in Berlin anlangte und in Folge davon vermuthlich unbenutzt blieb.

Gerade bei Sonnenschein konnte ein besonderes Interesse für das Wurstgift und die Ermittlung von dessen chemischer Beschaffenheit vorausgesetzt werden, da derselbe ja wiederholt Gelegenheit hatte, den basischen Producten, welche bei der Fäulniss oder Verwesung von Eiweissstoffen entstehen, seine Aufmerksamkeit zuzuwenden. Bekanntlich hat Sonnenschein in Gemeinschaft mit Zuelzer<sup>1</sup> ein Alkaloid in fauligem Muskelfleisch aufgefunden, welches seinen physiologischen Eigenschaften nach zur Gruppe des Atropins zu gehören und daher eine gewisse Beziehung zur Wurstvergiftung zu haben scheint, deren hervorragendste Symptome, insbesondere die auf die Pupille,

---

1) Berl. klin. Wochenschr. VI. p. 122.

die Darmbewegung und das Verhalten der Schweiss- und Speichelsecretion bezüglich, eine sehr ausgesprochene Analogie mit der Vergiftung durch Belladonna, Stechapfel oder Bilsenkraut zeigen. In Bezug auf die Secretionen ist das Zuelzer-Sonnenschein'sche Alkaloid nicht geprüft, dagegen ergab es neben Pupillenerweiterung von 3—4 Std. Dauer bei örtlicher Application und Aufhebung der Darmperistaltik nach Injection in eine Vene auch noch die eigenthümliche Wirkung des Atropins und Hyoscyamins auf den Herzschlag, in welcher Beziehung es den genannten Alkaloiden der mydriatisch wirkenden Solaneen weit näher steht als das active Princip giftiger Würste, welches, soweit wir dies aus den zahlreichen Krankengeschichten über Botulismus ersehen können, eine constante und ausgesprochene Wirkung auf die Bewegung des Herzens nicht besitzt. Uebrigens steht, wie hier beiläufig bemerkt werden mag, das Wurstgift einem anderen giftigen Alkaloid in der Qualität seiner Wirkung reichlich eben so nahe wie die giftigen Principien der Belladonna und des Bilsenkrauts. Es ist dies das Gelsemin, das ebenfalls wie das Atropin auf die Pupille und die Accommodation wirkt, daneben aber auch jene für Botulismus so charakteristische eigenthümliche Lähmung des oberen Augenlids herbeiführt, auch das Bewusstsein nicht aufhebt, wie Atropin thut, während dasselbe bei der Wurstvergiftung bis zum Tode persistirt. Der Umstand, dass wir bis jetzt keinen nicht alkaloidischen Körper kennen, welcher analoge Symptome, wie sie bei der Wurstvergiftung vorkommen, hervorruft, giebt der Vermuthung, dass auch dem Wurstgifte basische Eigenschaften zukommen, eine gewisse Stütze. Dass wir in dem Zuelzer-Sonnenschein'schen Alkaloid das Princip giftiger Würste nicht besitzen, scheint mir ziemlich festzustehen, weil einerseits Verfütterung giftiger Würste an Hunden und Katzen nach dem übereinstimmenden Zeugnisse neuerer und älterer Experimentatoren keine Vergiftungserscheinungen erzeugt, so dass man geradezu berechtigt ist, in zweifelhaften Fällen das Vorhandensein von Botulismus gegenüber der Erkrankung durch trichinöses oder milzbrandiges Fleisch aus dem negativen Resultate der Thierversuche zu erschliessen, andererseits aber weil die Bedingungen, unter denen das Wurstgift entsteht und unter denen das in der Art des Atropins wirkende Alkaloid erhalten wurde, sehr verschiedene sind. Bei der Erzeugung des Wurstgifts handelt

es sich um eine dem Luftzutritt möglichst entzogen, in eine Membran eingeschlossene, eiweisshaltige Masse, dagegen wurde das Sonnenschein-Zuelzer'sche Alkaloid theils in verschiedenen Macerationsflüssigkeiten aus dem Berliner anatomischen Institute, theils in putriden Flüssigkeiten aufgefunden, welche durch 5—6—8 Wochen langes Stehenlassen von 2½ Kilo Oberschenkelmuskelfleisch mit der doppelten Menge Wasser in einen leicht mit Gaze bedeckten Glasgefäße nahe bei einem geheizten Ofen erhalten wurde, somit aus putriden Flüssigkeiten, welche unter freier Einwirkung des Luftsaurestoffs in einem sehr weit vorgeschrittenen Zersetzungsstande sich befanden, wo das Muskelfleisch in fetzige Massen zerfallen war, die in der trüben, undurchsichtigen, bräunlichen oder grauröthlichen, starkriechenden Flüssigkeit suspendirt waren oder darin einen breiigen Bodensatz bildeten. Dass die giftigen Würste mit einem solchen Magma keine Aehnlichkeit besitzen, braucht nicht betont zu werden; selbst die am meisten zersetzten Würste, nach denen einige Toxikologen eine keineswegs auf alle Fälle passende Beschreibung gegeben haben, besitzen höchstens einen sauren oder ranzigen Geruch und schmierige Consistenz und in vielen Fällen kann man irgendwie erhebliche Veränderungen von Geruch, Geschmack, Farbe und Consistenz überall nicht constatiren.

Eine bestimmte chemische Verwandtschaft des Sonnenschein-Zuelzer'schen Alkaloids zum Atropin ist aus den betreffenden Mittheilungen nicht ersichtlich. Die Darstellung geschah in der Weise, dass die neutral reagirende Macerationsflüssigkeit mit Oxalsäure bis zu stark saurer Reaction versetzt, zur Syrupsdicke abgedampft und mit dem doppelten Gewichte höchst rectificirten Weingeists mehrfach in der Wärme ausgezogen, die vereinigten Auszüge nach Erkalten und Filtriren mit Wasser umgerührt und durch ein benetztes Filter gegeben wurden, worauf man die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten liess. Nach Anrühren des Rückstandes mit kaltem absolutem Alkohol, abermaligem Filtriren und Verjagen des Weingeists wurde das noch saure Residuum durch wiederholtes Schütteln mit Aether gereinigt, der gereinigte Rückstand bei 30° C. zur Trockne eingedampft, mit überschüssiger Kalilauge versetzt und mit Aether mehrfach geschüttelt. Die ätherische Flüssigkeit hinterliess nach spontaner Verdunstung unter dem Exsiccator einen noch immer mit schmieriger, bräunlicher, stark

süsslich-fauligriechender Masse verunreinigten Rückstand von intensiv alkalischer Reaction, welcher mikroskopische zarte, nadelförmige, isolirte oder locker zusammengehäufte Krystalle enthielt. Letztere gaben, durch Umkrystallisiren gereinigt, mit verschiedenen Alkaloidreagentien Niederschläge. So erzeugte Phosphormolybdänsäure starkes, gelbliches, flockiges Präcipitat, Platinchlorid bräunlich gelben, sich rasch zusammenballenden, Goldchlorid gelblichen, später krystallinisch werdenden, Quecksilberchlorid starken käsigen, weissen und Jod-Jodkaliumlösung kermesbraunen Niederschlag; Tanninlösung lieferte weisse, flockige Fällung. Obschon manche dieser Reactionen, z. B. mit Platinchlorid genau dem Verhalten des Atropin entsprechen, ist doch auf eine nahe Verwandtschaft mit diesem nicht zu schliessen, weil es sich ja im Allgemeinen um Reagentien handelt, denen gegenüber eine grössere Menge von Alkaloiden und selbst von nicht alkaloidischen Stoffen sich ziemlich gleichartig verhalten.

Es lässt sich daher auch nicht entscheiden, in welchen Beziehungen der Zuelzer-Sonnenschein'sche Körper zu einem von Selmi aufgefundenen, übrigens für die forensische Chemie bisher nicht von Bedeutung gewordenen Ptomaine steht, das seinem chemischen Verhalten nach dem Atropin noch näher verwandt scheint als das mydriatische Alkaloid aus anatomischer Macerationsflüssigkeit. In einem faulenden Leichnam ist dasselbe bis jetzt nicht nachgewiesen worden, sondern nur bei Gelegenheiten von Studien, welche Selmi zum Zwecke der Aufklärung der Entstehung der Ptomaine anstellte und welche ihn zu dem Resultate führten, dass durch die Fäulniss von Eiweiss mit oder ohne Zutritt der Luft verschiedene basische Körper entstehen, welche in ihrem chemischen Verhalten und in ihrer Wirkung mit den Cadaveralkaloiden übereinstimmen. Das unter völligem Abschlusse der Luft gefaulte Präparat gab nach Abtrennen verschiedener anderer basischer Stoffe beim Behandeln mit Aether aus alkalischer Lösung einen Stoff ab, der sich nach spontaner Verdunstung als stark alkalisch reagirend, stechend und bitter schmeckend und bei Zusatz von einer Spur Essigsäure als leichter in Wasser löslich auswies, mit Gerbsäure, Jod-Jodwasserstoffsäure, Goldchlorid, Quecksilberchlorid und Pikrinsäure-Niederschläge gab.

Der Sonnenschein'sche Körper ist in faulenden Leichnamen bisher nicht aufgefunden worden. Möglicherweise steht er in naher

Beziehung zu einer Substanz, welche Selmi bei Studien beobachtete, die er zur Klärung der Frage über die Genese der Cadaveralkaloide mit Hühnereiweiss anstellte, welches er mit oder ohne Zutritt atmosphärischen Sauerstoffs faulen liess. In dieser wichtigen Arbeit,<sup>1</sup> welche den Beweis liefert, dass die Fäulniss von Eiweiss zur Bildung fixer und flüchtiger Basen vom Charakter der Ptomaine führe, findet sich die Angabe, dass die alkoholisch ätherische Flüssigkeit, aus welcher durch Behandlung mit basischem Bleiacetat und Schwefelsäure verschiedene andere Stoffe abgeschieden wurden, bei gelinder Erwärmung verdunstet einen gelblichen, gummiartigen Rückstand gab, der im Contact mit der Luft einen Geruch nach Weissdornblüthen entwickelt, welcher sich in sehr empfindlicher Weise zu erkennen gab, wenn eine oxydirende Mischung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Selmi bemerkt dabei geradezu: „wie es das Atropin thut“, doch ist die Atropinreaction von Gulielmo, d. h. die Entwicklung eines den Weissdornblüthen ähnlichen Geruches bei Zusatz von Oxydation nach anderen Angaben desselben Forschers eine nicht gar seltene Erscheinung bei der Oxydation von Ptomainen, ohne dass man im Stande ist, bis jetzt ein bestimmtes Product dafür verantwortlich zu machen oder dasselbe als Leichenatropin oder eine dem Atropin verwandte Substanz in Anspruch zu nehmen. Diese durch Oxydation den eigenthümlichen Geruch liefernden Alkaloide sind offenbar weder mit dem Atropin noch mit dem Sonnenschein'schen Alkaloide identisch, denn so oft Selmi glaubte, dass er in Wirklichkeit bei einer Untersuchung Atropin gefunden habe, zeigten regelmässig die physiologischen Versuche Vella's, dass dieselben weder unmittelbare und dauernde Erweiterung der Pupille noch die übrigen für Atropin charakteristischen Erscheinungen des Atropins bei Thieren hervorrief. In den physiologischen Experimenten liegt offenbar das Hauptkriterium des Atropins gegenüber den Ptomainen, welche mit Oxydation den feinen Blumengeruch geben. Bei der ausserordentlichen Empfindlichkeit des physiologischen Reagens, namentlich wenn man sich dazu des Auges der Katzen bedient, die überaus winzigen Mengen, welche bei örtlicher Application dauernde Pupillenerweiterung

---

1) Alcaloidi venefici e sostanza amiloide dall albumina in putrefazione. Roma 1879.



herbeiführen, werden in wirklichen Fällen von Atropinvergiftung den positiven Beweis für das Vorhandensein des Belladonnaalkaloids ohne Zweifel liefern. Aber auch die Gulielmo'sche Reaction wird man nach den Untersuchungen von Selmi mit gewissen Modificationen zu einer unterscheidenden zwischen Atropin und den in Frage stehenden Ptomainen gestalten können. In den sich entwickelnden Gerüchen dürfte schwerlich ein Unterschied gefunden werden, aber wie beim Atropin würden auch bei den Ptomainen die verschiedenen Chemiker die Geruchsempfindung aller Wahrscheinlichkeit nach in verschiedener Weise rubriciren. Als Gulielmo den eigenthümlichen Duft, der sich beim Erwärmen von Atropin mit concentrirter Schwefelsäure oder mit einer Mischung von Salzsäure und Schwefelsäure bis zum Verschwinden der Chlorwasserstoffsäure entwickelt, zuerst beobachtete, verglich er denselben mit denjenigen von Orangenblüthen. Otto parallelisirte ihn mit dem Geruche von *Spiraea ulmaria*, Dragendorff demjenigen von *Prunus Padus*, endlich Selmi demjenigen von *Crataegus Oxyacantha*. Um ihn besser zu erhalten, neutralisirt man die Säure mit Natriumbicarbonat; die sich entwickelnde Kohlensäure lässt auch den Geruch schärfer hervortreten. Die Beobachtung eines ähnlichen Geruches bei Ptomainen beschränkte sich bisher auf die aus sauren oder alkalischen Flüssigkeiten in Aether übergehenden, und ganz besonders tritt derselbe dann auf, wenn die Extraction der Alkaloide durch Destillation und Concentration der alkoholischen oder wässrigen Extracte bei Abschluss der Luft, somit im Wasserstoffstrom oder im Vacuum bewerkstelligt wird. Eine Verwechslung ist deshalb nicht leicht möglich, weil Atropin in Aether zwar aus sauren, aber nicht aus alkalischen Flüssigkeiten übergeht.

Als besonders beachtungswerth sind nach Selmi die folgenden auf die Geruchsprobe bezüglichen Umstände.

1) Die betreffenden Ptomaine entwickeln bei 2—3tägigem Stehenlassen spontan den Blüthengeruch, was die Atropinlösung niemals thut.

2) Der bekannte Duft tritt bei Behandlung der Ptomaine mit Salpetersäure oder Schwefelsäure oder Phosphorsäure sowohl beim Erwärmen als beim Hinstellen in der Kälte von einem Tage zum anderen ein, während Atropin mit diesen Säuren in der Kälte keinen Blüthenduft entwickelt.

3) Die Salzverbindung, welche sich beim Behandeln der Ptomaine in der Wärme mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure und bei späterer Sättigung mit Natriumbicarbonat bildet, fährt lange Zeit hindurch fort, den Wohlgeruch zu entwickeln, während Atropin dies nun sehr kurze Zeit und sozusagen in höchst flüchtiger Weise thut.

Mit diesen duftenden Ptomainen stehen in Bezug auf ihre Geruchseigenschaften in einem strikten Gegensatze jene flüchtigen Basen, welche sich in begrabenen Leichnamen relativ häufig in nennenswerthen Mengen entwickeln und daher leicht bei chemischen Untersuchungen Veranlassung zu Täuschungen geben können und in der That auch gegeben haben. Gerade diese Abtheilung von Cadaverbasen ist wiederholt der Gegenstand der Beobachtung und des Studiums deutscher Chemiker geworden, so dass man über diese bei uns im Allgemeinen besser orientirt ist als über die fixen Ptomaine. In Italien ist man übrigens derselben ebenfalls wiederholt begegnet, und in seinem Gutachten über den Veroneser angeblichen Giftmord mit Strychnin führt Selmi geradezu einen neueren italienischen Criminalprocess an, welcher mit einem dem Coniin ähnlichen Ptomaine im engen Zusammenhange steht. In diesem Falle war von einem Experten in den Eingeweiden einer exhumirten Leiche angeblich Coniin nachgewiesen worden und der physiologische Nachweis sollte dessen Vorhandensein bestätigt haben. Da sich Verdachtsgründe ergaben, dass man ein Cadaveralkaloid für Coniin genommen habe, wurde eine zweite Untersuchung angeordnet, welche von den Professoren Paternò, Mosso, Morigia und Schiff ausgeführt wurde und ein völlig negatives Resultat ergab.

Selmi hat das Auftreten eines dem Coniin ähnlichen basischen Stoffes zuerst 1876 in einer Leiche constatirt. Durch Destillation der in Alkohol aufbewahrten Materien, Ansäuern des Destillats mit Chlorwasserstoffsäure, Abdampfen und Behandeln des Rückstandes mit Baryt und Aether und spontaner Evaporation der ätherischen Lösung bekam er einen Rückstand flüchtiger Alkaloide, unter denen das durch seinen eigenthümlichen Geruch erkennbare und ausserdem mit Jod-Jodwasserstoffsäure als solches nachgewiesene Trimethylamin prävalirte, nach dessen Verjagung sich ein exquisiter Mäuseharngeruch deutlich machte. Die alkalische Reaction des Stoffes wurde in diesem Falle constatirt; im Uebrigen reichte

dessen Menge nicht aus, um das Verhalten desselben den gebräuchlichen Coniinreagentien gegenüber klar zu stellen. Später traf Selmi deutlichen und unverkennbaren Coniingeruch auch beim Behandeln des Rückstandes von Untersuchungsmaterial nach Extraction der Salze der in Aether und Amylalkohol unlöslichen Ptomaine, so wie bei der Bereitung eines Chloroformauszuges aus den Eingeweiden eines nach 6 Monaten exhumirten Cadaver, wo nach dem Hinstellen des Chloroforms, um dasselbe bei gelinder Temperatur zu verdunsten, und nach Hinzufügen einiger Cubikcentimeter Wasser der Geruch so stark wurde, dass er auf einige Schritte Entfernung erkannt werden konnte. Das Nämliche wiederholte sich bei einem anderen Extracte aus demselben Leichnam und ebenso aus dem Auszuge eines 10 Monate nach der Beerdigung ausgegrabenen Cadaver. Als das beste Mittel, um zu erkennen, ob die Chloroformproducte Coniingeruch verbreiteten, schien es, dieselben in Wasser zu lösen, um 2 — 3 Tropfen auf eine Glasplatte fallen zu lassen und die Flüssigkeit zu einer dünnen Decke zu vertheilen. Bei der Prüfung solcher Producte mit allgemeinen Reagentien war der Geruch so ekelhaft, dass Selmi genöthigt war, sich in einer gewissen Entfernung zu halten, da der Riechstoff sich den Händen mittheilte und an diesem länger als  $\frac{1}{2}$  Stde. haftete.

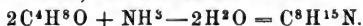
Selmi erzählt in seiner Hauptschrift über Ptomaine (1878), dass er in seinem Laboratorium zu Bologna in einer zugeschmolzenen Glasröhre die wässrige Lösung eines aus frischen Leichentheilen isolirten Ptomains, erhalten durch Behandeln des alkalisch gemachten wässrigen Extracts mit Aether und Fällen mit Kohlensäure, aufbewahrte, welches beim Einfüllen keinen besonders auffälligen Geruch zeigte, wohl aber, als das Röhrchen eröffnet wurde, deutlich Coniingeruch exhalirte und beim Verdunsten geröthetes Lackmuspapier bläute. Es scheint somit die fragliche flüchtige Base nicht nur während der Fäulniss von Leichentheilen, sondern auch aus der spontanen Zersetzung aus jenen isolirter Ptomaine sich bilden zu können.

Die Bildung einer flüchtigen Base von Coniingeruch hat Selmi auch bei seinen Studien über die Fäulniss von Hühnereiweiss constatirt, jedoch nicht als directes Product, als welches nur Ammoniak sich fand. Wurden jedoch die aus der ätherischen Lösung der Ptomaine ausgefällten Sulfate in Wasser gelöst und allmählich in Alkohol wieder aufgenommen, so kam es zur Bildung zweier

Schichten, von denen die eine dichtere, vollständig flüssige und goldgelbe im Contact mit Baryt anfangs Ammoniakgeruch entwickelte, dem aber schliesslich ein deutlicher Coniingeruch folgte, welcher bei gelindem Erwärmen weit intensiver wurde.

Selmi hebt noch hervor, dass bei dem Oxydationsprocesse mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure sich gleichzeitig mit der flüchtigen Base eine ebenfalls flüchtige Säure erzeugt, welche bei einer der Operationen den Geruch der Buttersäure, und in einer anderen, in welcher die Oxydation etwas weiter getrieben wurde, den der Essigsäure zeigte. Selmi erblickt hierin die Bestätigung seiner Anschauung, dass es sich wirklich um Coniin oder Methylconiin handle, das unter dem Einflusse oxydirender Vorgänge aus gewissen fixen Cadaveralkaloiden sich bilden, aber auch durch den Einfluss verschiedener Amidbasen auf flüchtige Fettsäuren entstehen kann. Schon in seiner Hauptarbeit über Ptomaine spricht er sich folgendermaassen in dieser Hinsicht aus:

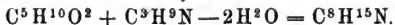
Erwägt man, dass unter den flüchtigen Leichenproducten sich constant Buttersäure, manchmal Baldriansäure und wahrscheinlich viele andere Säuren der Fettsäurereihe, z. B. Caprylsäure finden, erwägt man ferner, dass reducirende Körper vorhanden sind, vielleicht von aldehydischer Natur, so lässt sich wohl begreifen, wie sich Coniin, ausgehend von einem dieser Stoffe in Reaction mit Ammoniak für sich, mit Ammoniak und Wasserstoff oder mit Trimethylamin Coniin entstehen kann. Zwei Molecüle Buttersäure-Aldehyd =  $2C^4H^8O$  und ein Molecül Ammoniak geben abzüglich zwei Molecüle Wasser, als Product das Coniin.



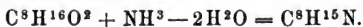
Aus Buttersäure und Ammoniak kann sich unter Mitwirkung von Wasserstoff ferner bilden:



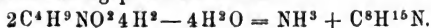
Baldriansäure und Trimethylamin minus Wasser geben:



Caprylsäure und Ammoniak, abzüglich 2 Molecüle Wasser, können ebenfalls Coniin liefern:



Auch noch aus einer anderen Quelle kann Coniin entstehen, nämlich aus einigen Amidosäuren, welche Schützenberger unter den Eiweisszersetzungsproducten auffand:



Es würde leicht sein, sagt Selmi, die Zahl ähnlicher Gleichungen zu vermehren, wenn man andere flüchtige Fettsäuren und andere Aldehyde mit Ammoniak, Methylamin, Trimethylamin, nascirendem Stickstoff und Wasserstoff in Reactionen bringt, um nicht allein die Möglichkeit, sondern sogar die Wahrscheinlichkeit der Entstehung von Coniin zu beweisen und jene Fälle zu erklären, in denen es sich nicht als Decompositionsproduct, sondern als directes Erzeugniss der Fäulniss darbietet. Allerdings erregt die Annahme einer Entstehung von Coniin in der in den vier ersten Gleichungen angedeuteten Weise auf den ersten Blick einiges Bedenken, weil dieselben einen Additionsvorgang voraussetzen, während die chemischen Wirkungen beim Fäulnissprocesse sich in Spaltungsvorgängen äussern. Berücksichtigt man jedoch, dass die Fäulniss unter der Erde sich in einem ausserordentlich reducirenden Medium entwickelt und vollendet und dass der pflanzliche Organismus als höchst actives Reductionscentrum eine sehr bedeutende Zahl von Additionsverbindungen (Glykoside, Glyceride u. a.) erzeugt, so würde eine solche Entstehung nichts besonders Auffälliges haben, zumal wenn die Fäulniss in einigen Meter tief begrabenen, den Einfluss des Sauerstoffs entzogenen und in einer beständig gleichförmigen Temperatur vor sich geht. Im Uebrigen kann in derselben Weise, wie sich Trimethylamin, Propylamin und andere noch nicht so gut bestimmte flüchtige Basen bilden, auch das Coniin entstehen, das, da es zu den spontanen Zersetzungsproducten einiger Ptomaine gehört, seinen Ursprung aus diesen abzuleiten vermag, wenn dieselben inmitten der faulen Materien in Zersetzung begriffen sind. Jedenfalls sind für das Auftreten von Coniin in den Eingeweiden unter Einfluss der Fäulniss mehr Grundlagen vorhanden als für dasjenige im Harne mit Phosphor Vergifteter, in welchem ja Selmi ein Product vom Geruche des Coniins constatirte und wo ja die Entstehung durch Addition von Fettsäuren und Ammoniak natürlich wegfällt.

Weit genauer als Selmi hat übrigens bereits früher ein deutscher Chemiker das fragliche Ptomain vom chemischen Gesichtspunkte aus studirt, freilich ohne zu ahnen, dass es sich dabei um ein Leichenalkaloid handle, und wenn wir die von derselben ausgeführten Reactionen uns vor Augen führen, so können wir, wenn wir nicht die Identität des fraglichen Ptomains mit dem Coniin geradezu aussprechen wollen, nicht umhin, wenigstens auszusprechen, dass die in der Fäul-

niss entstehende alkaloidische Substanz mit dem Coniin im Geruche und auch in allen chemischen Reactionen, welche man für das Alkaloid des Fleckschierlings als charakteristisch bezeichnet hat, übereinstimmt und dass wir bis jetzt kein chemisches Kriterium besitzen, durch welches wir die beiden Stoffe von einander zu unterscheiden im Stande sind. In einem ostpreussischen Criminalprocesse wegen Giftmords durch die Knollen von *Cicuta virosa* constatirte Sonnenschein das Vorhandensein von Coniin in den Leichentheilen mit solcher Bestimmtheit, dass er dessen Existenz auch gegenüber einem entgegenstehenden Gutachten des erstinstanzlichen Experten und gegenüber der auf die Seite des letzteren sich stellenden wissenschaftlichen Deputation für das Medicinalwesen in Preussen stets aufrecht erhalten hat. Erst jetzt, wo die Beobachtungen von Selmi über das Leichenconiin vorliegen, befinden wir uns in der Lage, jenen eigenthümlichen Fund Sonnenschein's wissenschaftlich zu würdigen und zu erklären, der zu der Zeit, wo er gemacht wurde, da damals das Vorhandensein von Ptomainen überall noch nicht bekannt war, nur schiefe Beurtheilungen erfahren konnte, jetzt aber die Zuverlässigkeit des verewigten Berliner Chemikers, der das, was er gesehen und genau festgestellt, auch unbeeinflusst von den ihm durch die Verhandlungen hinlänglich bekannten Factum, dass eine Vergiftung durch von aussen eingeführte coniinhaltige Substanzen nicht stattgefunden haben konnte, aufrecht erhielt, in ein helles Licht stellt. Dass in dem fraglichen Vergiftungsfall, wie dies in dem von A. W. Hofmann verfassten Gutachten der wissenschaftlichen Deputation ausgeführt ist, durch den Nachweis des Coniins natürlich nicht der Beweis einer geschehenen Wasserschierlingvergiftung liefern konnte, brauche ich an diesem Orte nicht zu betonen, da ja seither mit grösster Bestimmtheit der Nachweis geführt ist, dass das giftige Princip von *Cicuta virosa* weder Coniin noch überhaupt ein Alkaloid ist, sondern eine nicht stickstoffhaltige Substanz, welche ihrer physiologischen Wirkung nach zu den Hirnkrampfgiften gehört und nicht, wie das Alkaloid des Fleckschierlings, einen lähmenden Einfluss auf das centrale und peripherische Nervensystem ausübt. Die Irrelevanz des Auffindens von Coniin für eine etwaige Wasserschierlingvergiftung ist in der Gegenwart kein Artikel der Discussion mehr, und an die Untersuchung in dem fraglichen Criminalprocesse schliesst sich augenblicklich nur die Frage, ob das

Auffinden von Coniin in den Eingeweiden den Thatbestand einer stattgehabten Einführung, sei es dieses Alkaloids, sei es eines Pflanzentheils von *Conium maculatum*, beweist, oder ob die forensische Chemie seit dem Auffinden einer Coniin ähnlichen Base in Leichentheilen oder eines wirklichen Cadaverconiins darauf verzichten muss, für den gerichtlichen Nachweis der Coniinv Vergiftung eine Bedeutung zu beanspruchen. Gerade aus diesem Grunde gewährt es ein ganz besonderes Interesse, jenen ostpreussischen Criminalprocess und die in Bezug auf denselben vorliegenden widersprechenden Gutachten auf Grundlage der seitherigen Fortschritte der forensischen Chemie zu analysiren. Das Gutachten der wissenschaftlichen Deputation, welches in dem Julihefte des Jahrgangs 1870 der Vierteljahrschr. f. ger. Med. mitgetheilt ist, liefert eine völlig ausreichende Basis für eine solche Prüfung der Frage, als deren Resultat mit Bestimmtheit wenigstens das hingestellt werden kann, dass die Schwierigkeiten der chemischen Nachweisung der Vergiftung mit Theilen von Fleckschierling in sehr erheblicher Weise gewachsen sind.

Es lässt sich nicht verkennen, dass die von Sonnenschein für seine Ansicht, er habe in den fraglichen Leichentheilen veritables Coniin aufgefunden, sich gerade auf diejenigen Reactionen stützt, bei deren Vorhandensein man wenigstens in der Regel den Nachweis von Coniin als vollkommen geliefert ansieht.

Der betreffende Fall steht insofern in einem Gegensatze zu dem neueren italienischen, als bei letzteren die erste Expertise das Vorhandensein von Coniin behauptete und die zweite revisionelle Analyse die Abwesenheit des Schierlingalkaloids darlegte, während im Laufe des deutschen Processes der erste Experte, Helm<sup>1</sup> in Danzig, sich von dem Vorhandensein des Coniins nicht überzeugen konnte, während Sonnenschein in zweiter Instanz das Alkaloid mit Sicherheit aufgefunden zu haben glaubte. Die

1) Das Helm'sche Gutachten enthält übrigens bereits den Hinweis auf Coniin, indem es sagt: „Zwar traten im Laufe der Untersuchungen nach den angeführten Reactionsercheinungen mehrere Verdachtsgründe auf, dass das giftige Princip des Schierlings (Coniin) in den Contentis enthalten ist, jedoch konnten nicht alle die Anwesenheit dieses Giftes unterstützenden Reactionen wahrgenommen werden, und es muss deshalb mindestens unentschieden bleiben, ob dieses Gift vorliege. Das giftige Princip des sogenannten Wasserschierlings ist zu wenig erforscht, als dass eine exacte Ausmittlung desselben, ohne botanische Merkmale der Pflanze selbst vor Augen zu haben, möglich ist.“

Beobachtung Selmi's, dass es ein Ptomain giebt, welches in wässriger Lösung, vor Luftzutritt geschützt, aufbewahrt, sich spontan zersetzt und dabei die Entstehung jenes basischen Körpers veranlasst, der den eigenthümlichen Geruch nach Mäuseharn entwickelt, giebt einen genügenden Anhaltspunkt für die Möglichkeit, dass in demselben Untersuchungsobjecte selbst bei sorgfältiger Aufbewahrung sich das Leichenconiin anfangs nicht findet, wohl aber bei einer späteren Untersuchung.

Sonnenschein stützt seine Ansicht, dass er Coniin aufgefunden habe, auf neun verschiedene Wahrnehmungen, die wir jetzt als Eigenschaften des fraglichen Leichenconiins in Anspruch zu nehmen berechtigt sind. Zwei derselben, und offenbar die wichtigsten, wenn auch subjectiven und daher für forensische Fälle nicht völlig einwandfreien Kriterien, stimmen zu den Wahrnehmungen von Selmi, der ekelhafte, an Mäuseharn und Schierling erinnernde Geruch des isolirten Präparats, das gleichzeitig einen scharfen und tabakartigen Geschmack zeigte, und der Geruch nach Buttersäure, welcher bei Behandlung desselben mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure sich entwickelte. In Bezug auf letzteren hebt das Gutachten der wissenschaftlichen Deputation besonders hervor, dass es sich auch um den Geruch von Capronsäure handeln könne und dass der Buttersäuregeruch, wenn in nur geringer Menge vorhanden, mit unreiner Essigsäure leicht zu verwechseln sei. Diese Bemerkung ist allerdings richtig, aber es ist unseres Wissens bisher keine flüchtige Base bekannt, welche bei Behandlung mit chromsaurem Kali und Schwefelsäure Capronsäure oder Essigsäure entwickelte. Hätte Sonnenschein die Reaction mit den betreffenden Leichencontenta direct angestellt, so wäre das fragliche Kriterium ohne Werth. Bedenkt man aber, dass das von Sonnenschein geprüfte Liquidum im Wesentlichen nach dem Stas'schen Verfahren erhalten wurde, nach Ueberführen der Base in Oxalat, Freimachen durch Magnesia im Ueberschuss und Ueberdestilliren und Erwärmen in einer Retorte auf 130—140° C., so wird man sagen müssen, dass zu der Zeit, wo Sonnenschein sein Gutachten publicirte, er wohl berechtigt war, auf die Anwesenheit von Coniin zu schliessen, da eben von der Möglichkeit der Entstehung eines Alkaloids durch Fäulniss, welches diese Reaction giebt, zur Zeit jenes Criminalfalles (Ende 1868) absolut nichts bekannt war. Subjectiv sind derartige Geruchsempfindungen



allerdings, und wenn die wissenschaftliche Deputation an den ekelhaften, an Mäuse und Schierling erinnernden Geruch die Bemerkung knüpft, dass dieselbe, selbst wenn kein anderes Alkaloid diesen Geruch besässe, gleichwohl die Wahrnehmung eines solchen nicht als einen Beweis der Gegenwart des Coniins gelten lassen könne, da bei einer so subjectiven Perception, wie der des Geruches, die bedenklichsten Irrthümer unterlaufen können, so hat dieselbe gewiss im Allgemeinen vollständig Recht damit. Bedenken wir aber, dass es sich bei Sonnenschein nicht um die Constatirung eines einzigen Geruches, sondern um zwei Beobachtungen höchst differenter Empfindungen, einmal des Geruchs der flüchtigen Base, dann desjenigen, der bei Oxydation derselben entsteht, handelt, so wird man bei einem Chemiker, wie Sonnenschein, der gerade die fraglichen Gerüche häufig genug zu studieren Gelegenheit hatte, wohl kaum eine Täuschung voraussetzen können. Die übrigen von Sonnenschein constatirten Eigenschaften der von ihm isolirten Base waren die, dass in der Lösung derselben Jodsolution einen braunrothen, später heller werdenden Niederschlag, Palladiumchlorür ein braunrothes Präcipitat, Gerbstoff eine weissliche Trübung und Platinchlorid ölige Tropfen ausschied, aus denen nach einigem Stehen rothgefärbte Säulen hervortraten, welche frei von regulären Krystallen waren. Ferner hinterliess die salzsaure Lösung beim spontanen Verdunsten auf einem Objectträger eine krystallinische Masse, welche unter dem Mikroskope mit Hilfe eines Polarisationsapparats ein prachtvolles Farbenspiel zeigten. Ein Tropfen der flüchtigen Base auf einen Objectträger gebracht, gab mit Silberlösung einen anfangs weissen Niederschlag, welcher beim Stehen metallisches Silber ausschied. Endlich entwickelte ein mit Salzsäure befeuchteter Glasstab bei der Annäherung weisse, sich leicht senkende Nebel.

Was die wissenschaftliche Deputation in Bezug auf die angegebenen Reactionen und die Möglichkeit, daraus auf das Vorhandensein von Coniin zu schliessen, bemerkt, ist unseres Erachtens vollkommen zutreffend. Keine dieser Reactionen ist an sich ausreichend, um die Existenz von Coniin darzuthun, und auch das Ensemble derselben beweist nichts anderes, wie das Vorhandensein einer flüchtigen Base, deren Gegenwart aber schon durch den benutzten Abscheidungsprocess, die alkalische Reaction des erhaltenen Liquidums und die Vereinigungsfähigkeit desselben mit Säu-

ren hinlänglich dargethan erscheint. Von den benutzten Reagentien sind Platinchlorid, Gerbsäure und Palladiumchlorür ja nur allgemeine Alkaloidreagentien und in dem Verhalten gegen Silberlösung und Jod stimmen die meisten flüchtigen und nicht flüchtigen Alkaloide überein. Die Existenz einer flüchtigen Base, aber weiter auch nichts, erweisen die Nebel, welche der mit Salzsäure befeuchtete Glasstab erzeugte. Das mikroskopisch-polariskopische Farbenspiel der krystallinischen Chlorwasserstoffsäureverbindung zeigen, wie das Obergutachten betont, zahllose krystallinische Körper, namentlich in weit glänzenderer Weise als salzsaures Coniin das chlorwasserstoffsäure Trimethylamin und das das chlorwasserstoffsäure Triäthylamin, Salze, die, wenn man die subjectiven Geruchsempfindungen nicht als forensisch stattgehabte Kriterien gelten lassen will, allerdings auch hier in Frage kommen könnten.

Wir sehen, wie wir bereits oben bemerkten, in den von Sonnenschein erhaltenen Reactionen Eigenschaften des Leichenconiins, oder wenn man will, der bei der Fäulniss entstehenden coniinähnlichen Base, denn nachdem seit der Zeit jener preussischen Vergiftung mit Wasserschierling durch verschiedene chemische Untersuchungen nachgewiesen ist, dass das Gift von *Cicuta virosa* nicht eine flüchtige Basis ist, kann natürlich an eine Ableitung des fraglichen Körpers aus der eingestandenermassen in der Suppe dargereichten Wasserschierlingwurzel, welche in 4 Stunden den Tod herbeiführte, nicht gedacht werden. Die Bildung eines Leichenalkaloids hat eben gerade in dem vorliegenden Falle eine um so grössere Wahrscheinlichkeit, als es sich um eine erst nach längerer Zeit exhumirte Leiche handelt. Wie wir aus dem Obergutachten ersehen, ist der betreffende Giftmord am 14. Dec. 1868 erfolgt, der Thatbestand selbst aber erst durch ein aussergerichtliches Geständniss am 5. März 1869 zur Cognition des Gerichts gekommen. Das erstinstanzliche Gutachten datirt vom 5. April 1869; das Superarbitrium von Prof. Sonnenschein wurde durch Requisition des Kreisgerichts vom 22. April 1869 veranlasst und trägt das Datum des 19. Juni 1869. Die Exhumation erfolgte somit fast ein ganzes Vierteljahr nach dem Begräbnisse und die zu untersuchenden Leichentheile gelangten in Sonnenschein's Hände erst 5—6 Wochen nach der Exhumation. Der Fall lehrt meines Erachtens mit Bestimmtheit, dass auch die deutsche criminalistische Literatur einen Fall enthält, in welchem ein Ptomain

für ein von aussen eingeführtes Pflanzenalkaloid gehalten wurde, ohne dass freilich dadurch das Leben oder die Freiheit eines Unschuldigen einer Bedrohung unterlag, da der Angeklagte die Vergiftung mit einer andern toxischen Substanz eingestanden hatte.

In dem Obergutachten der wissenschaftlichen Deputation wird den beiden früheren Experten der Vorwurf gemacht, dass von ihnen die Anstellung physiologischer Versuche, um die Identität des von ihnen isolirten Products festzustellen, unterlassen worden sei. Allerdings hätte in dem fraglichen Falle eine solche Untersuchung Bedeutung gehabt, da die Substanz zweifelsohne nicht die Erscheinungen des Cicutoxins ergeben und sich dadurch die Nichtzugehörigkeit der Basis zum Wasserschierling herausgestellt hätte. Es ist ausserordentlich leicht, die Wirkung der giftigen Principien von *Cicuta virosa* und *Conium maculatum* bei Fröschen zu unterscheiden. Das Cicutoxin gehört zur Gruppe der Hirnkrampfgifte und steht dem Pikrotoxin in seiner Wirkung ausserordentlich nahe; das Coniin ist ein lähmendes Gift, welches, wie Curare, die peripheren Nervenendigungen paralyisirt. Wenn wir reines Coniin oder Coniinsalze verwenden, gleichviel ob das neuerdings von Paris aus so warm befürwortete bromwasserstoffsäure Coniin oder das diesem in Bezug auf seine Stabilität nicht eben nachstehende chlorwasserstoffsäure Salz, so erhalten wir wohl beim Warmblüter, niemals aber beim Frosche, Krämpfe. Der Frosch liegt schon nach 1—2 Min. völlig gelähmt da, und die gleich anfangs schwach und unregelmässig werdende Respiration steht still, während das Herz seine Function bei anscheinendem Tode des Thieres auch nach dem Erlöschen der Reflexe stundenlang ungeschwächt fortsetzt. Dass derartige physiologische Experimente unterlassen wurden, können auch wir nur bedauern, da wir vielleicht durch diese in den Stand gesetzt sein würden, die Frage zu entscheiden, ob das sog. Leichenconiin wirklich identisch mit der aus dem Fleckschierling gewonnenen Base ist. Bis jetzt fehlt uns jede Kenntniss über die physiologische Wirkung der coniinähnlichen Fäulnissbase und selbst, wenn wir in einem gerichtlichen Falle eine derartige Base mit coniinähnlicher Wirkung aus dem Leichname isolirten, würden wir nicht berechtigt sein, dieselbe als vegetabilisches Coniin anzusprechen. Hier findet sich eine Lücke, welche im Interesse der gerichtlichen Chemie möglichst bald auszufüllen ist. Leider sind wir ausser Stande, diesen Termin zu beschleunigen, da

die Bedingungen der Bildung des Leichenconiins vollständig dunkel sind und es daher nicht möglich erscheint, die Substanz in einer zu physiologischen Versuchen genügenden Menge darzustellen. Wir möchten aber die dringende Bitte an Gerichtschemiker richten, welche zufällig dieses interessante Ptomain bei einer Untersuchung exhumirter Leichentheile in grösserer Menge entdecken, sich der Lücke zu erinnern, welche der wissenschaftliche Nachweis der Coniinvergiftung darbietet.

Es ist in der That gegenwärtig für den Gerichtschemiker überaus schwer, wenn nicht unmöglich, sich in einem bestimmten Falle mit Sicherheit darüber zu äussern, ob ein nach dem Stas'schen Verfahren oder modificirten Methoden der Abscheidung von Alkaloiden aus Leichentheilen resultirendes flüchtiges Alkaloid mit den Eigenschaften des Coniins durch Fäulniss entstanden oder von aussen als solche eingeführt ist. Nur, wenn die Untersuchung sehr schleunig nach dem Tode ausgeführt wird und somit das Vorhandensein einer protrahirten Fäulniss nicht besteht, oder wo ausserordentlich grosse Mengen von Coniin eingeführt wurden, wird ein definitives Gutachten möglich sein. Für die Entscheidung des Factums, ob eine Coniinvergiftung vorliegt, bleiben dem Arzte allerdings noch eine Reihe von anderen Umständen von Wichtigkeit, insofern als dieser sich eben nicht allein auf die Thatsache, dass Coniin in der Leiche gefunden wurde, sondern auch auf den Leichenbefund und den Krankheitsvorgang zu stützen hat. Der Leichenbefund hat allerdings nicht viel Charakteristisches, da er dem einer ganzen Reihe organischer Gifte aus allen Classen der Nervengifte zukommenden Befunde bei Erstickungstod entspricht, woneben allerdings, wenn Coniin selbst, wenig diluirt, in den Magen gelangte auch geringe Spuren örtlicher Verätzung oder Entzündung sich finden können. Das Bild der Coniinvergiftung ist seit der classischen Schilderung der letzten Momente des griechischen Philosophen Sokrates in Plato's Phaedon bekannt genug und da, wo Schierlingsvergiftung in charakteristischer Weise auftritt, als allmählich fortschreitende Lähmung bei intactem Bewusstsein ohne andere Krämpfe wie die etwa unmittelbar dem Tode vorhergehenden Erstickungskrämpfe, wird man aus dem Intoxicationsbilde das Vorhandensein zwar nicht einer Schierlingsvergiftung, aber doch eine Intoxication durch ein zur Gruppe des Curarin gehöriges Gift als wahrscheinlich vorhanden schliessen können,

indem man berechtigt ist, einerseits rein narkotische Vergiftungen, andererseits solche durch spinale oder cerebrale Krampfgifte auszu-schliessen. Die „Socratische Form“ der Coniinv Vergiftung wird von mehreren älteren und neueren Pharmokologen einer convulsivischen und delirirenden Form gegenüber gestellt. Ohne leugnen zu wollen, dass bei einzelnen Personen Vergiftungserscheinungen hervortreten können, welche von den gewöhnlichen abweichen, ist es mir dennoch nicht zweifelhaft, dass diese ziemlich entfernten Perioden angehörenden Fälle von Schierlingsvergiftung, welche mit Steigerung des Bewegungstrieb's oder Convulsionen einhergehen, nicht durch Theile des Fleckschierlings, sondern durch andere Pflanzen, theils aus der Familie der Umbelliferen, theils aus der Gruppe der mydriatischen Solaneen hervorgerufen sind. Es gilt dies namentlich von den Vergiftungen durch Schierlingswurzel, die wir schon aus dem Grunde nicht für verantwortlich für jene Erscheinungen in alten Krankengeschichten machen können, weil nach unseren eigenen Erfahrungen die Wurzel von *Conium maculatum* wenig giftig ist und kaum jemals in Quantitäten genossen werden wird, welche Intoxicationssymptome erzeugen können. Die in den letzten Jahren besonders von John Harley hervorgehobene geringe Giftigkeit verschiedener Theile von *Conium maculatum* und daraus dargestellter pharmaceutischer Präparate ist übrigens schon in älterer Zeit bekannt gewesen. In Gmelin's Geschichte der Pflanzengifte (zweite Auflage p. 605) finden sich mehrere Selbstversuche, in denen nicht nur 15 Grm., sondern mehr als 100 Grm. (8 Loth) Schierlingswurzel genommen wurden, ohne dass irgendwelche Zeichen von Vergiftung auftraten, und ebendasselbst findet sich der authentische Nachweis für das Factum, dass man den von Harley zu 100 — 200 Grm. pro die verordneten Schierlingssaft früher esslöffelweise bei Kindern verordnete, ohne dadurch Intoxication zu bedingen. Man mag annehmen, dass die Aerzte in früheren Jahrhunderten bessere Botaniker waren als in der Gegenwart, aber man wird mit mir darüber übereinstimmen, dass in der bei Gmelin ausführlicher mitgetheilten Krankengeschichte die Schierlingswurzeln, welche die durch Raserei charakterisirte Intoxication bedingten, durch die Angabe, dass der behandelnde Arzt an dem Orte, den man ihm angezeigt hatte, die Wurzeln des Schierlings, welche schon anfangen Blätter zu treiben, gefunden habe, nicht in authentischer Weise beglaubigt wird. Wenn man bedenkt, dass in Folge

solcher botanischen Verwechslungen die jetzt als ungiftig anerkannte Gartengleisse (*Aethusa Cynapium*) mehrere Jahrhunderte in den Geruch einer sehr starken Giftpflanze gekommen ist, wird man sich nicht wundern können, dass die Symptomatologie der Coniumvergiftung auf dieselbe Weise zu Ausschmückungen gelangte, welche derselben nicht angehören. In dem uns hier beschäftigenden forensischen Falle ist übrigens von der Socratischen Form der Coniumvergiftung nichts zu constatiren, vielmehr sind die Symptome der Cicutavergiftung, einerseits Würgen und Erbrechen, dann heftige Krämpfe, welche mit völliger Abgespanntheit wechselten, so ausgesprochen, dass dem Gerichtsarzte darüber kein Zweifel bleiben konnte, dass keine coniinhaltige Wurzel die Ursache der Vergiftung war, worin wir natürlicherweise einen neuen Grund für unsere Behauptung finden, dass das von Sonnenschein isolirte Product nicht das Alkaloid des Schierlings, sondern die demselben ähnliche oder damit identische Fäulnissbase war.

## **Ferrum oxydatum saccharatum solubile.**

Von Dr. C. Brunnengräber in Rostock.

Im vergangenen Jahre wurde von Herrn J. Förster in dieser Zeitschrift, Bd. 218, S. 348 u. f., eine Methode der Darstellung von Eisensaccharat gegeben, wie dieselbe durch umfassende Versuche in meinem Laboratorium als geeignet erkannt worden war. Die Schwierigkeiten der Bereitung eines guten Präparates sind bekannt und kann ich mich deshalb auch auf die wenigen Worte beziehen, welche dem früheren Artikel beigegeben sind. Folgende Versuche haben noch mehr Aufklärung geschafft und so konnte ich, durch Controlversuche auch anderer Fachgenossen reichlich bestätigt, der mit der Feststellung des Textes der Pharmacopoea Germanica betrauten Commission eine noch weiter verbesserte Vorschrift unterbreiten, welche auch alsbald angenommen wurde:

Ferrum oxydatum saccharatum solubile.

Eisenzucker.

Neun Theile gepulverter Zucker  
werden in

9

Neun Theilen Wasser	9
gelöst, zunächst	
Dreissig Theile Eisenchloridlösung <sup>1</sup>	30
dann nach und nach unter Umrühren eine	
in der Wärme bereitete und wieder erkaltete Lösung von	
Vierundzwanzig Theilen Natriumcarbonat	24
in	
Achtundvierzig Theilen Wasser	48
zugefügt.	

Nachdem die Kohlensäure möglichst entwichen ist, setze man nach und nach

Vierundzwanzig Theile Natronlauge <sup>2</sup>	24
zu und lasse die Mischung so lange stehen, bis sie klar geworden ist.	

Nach Zusatz von

Neun Theilen Natriumbicarbonat	9
werde dieselbe sofort mit	
Sechshundert Theilen siedendem Wasser	600
verdünnt und zum Absetzen bei Seite gestellt. Die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit werde mittelst eines Hebers abgezogen und der Niederschlag mit	
Vierhundert Theilen heissem Wasser	400
vermischt. Nach Klärung entferne man die Flüssigkeit und behandle den Niederschlag nochmals in gleicher Weise mit weiteren	
Vierhundert Theilen heissem Wasser.	400

Alsdann sammle man denselben auf einem angefeuchteten Tuche, wasche ihn mit heissem Wasser, bis die ablaufende Flüssigkeit, mit dem 5fachen Volumen Wasser verdünnt, durch Silbernitrat nur

---

1) Eisenchloridlösung von 1,280 — 1,282 spec. Gew. und 10 Proc. Eisengehalt.

2) Natronlauge von 1,159 — 1,163 spec. Gew. und einem Gehalte von 15 Proc. NaOH.

opalisirend getrübt wird und presse ihn aus. Hierauf werde der Niederschlag in einer Porzellanschale mit

Fünzig Theilen gepulverten Zucker 50

vermischt, im Dampfbade unter Umrühren zur Trockne verdampft, zu Pulver zerrieben und diesem so viel Zuckerpulver zugemischt, dass das Gewicht der Gesamtmenge

Hundert Theile 100  
beträgt.

Ein rothbraunes, süßes Pulver, nach Eisen schmeckend, in 100 Theilen 3 Theile Eisen enthaltend und mit der 20fachen Menge heissem Wasser eine völlig klare, rothbraune, kaum alkalisch reagirende Lösung gebend, welche durch Kaliumferrocyanid für sich nicht verändert, auf Zusatz von Salzsäure aber zuerst schmutzig grün, dann rein blau gefärbt wird.

Die mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erhitzte, dann wieder erkaltete wässrige Lösung (1 = 20) darf durch Silbernitrat nur opalisirend getrübt werden.

2 g. des Präparats werden bei Luftzutritt bis zur Zerstörung des Zuckers gegläht, der Rückstand zerrieben, wiederholt mit heisser Salzsäure ausgezogen, das Filtrat nach Zusatz einiger Kry-  
stalle Kaliumchlorat bis zur völligen Oxydation und Beseitigung des Chlors erhitzt. Nach dem Erkalten und Zusatz von 1 g. Kaliumjodid werde die Flüssigkeit in einem mit Glasstopfen wohl verschlossenem Glase eine Stunde in gelinder Wärme bei Seite gestellt. Es müssen dann nach Zusatz von etwas Jodstärkelösung 10 bis 10,7 C.C. der Zehntelnormal-Natriumthiosulfatlösung zur Bindung des ausgeschiedenen Jodes gebraucht werden.

## Freie Fettsäuren in frischer Kuhmilch.

Von Dr. Carl Arnold in Hannover.

In der externen Klinik der hiesigen Thierarzneischule kam eine Kuh in Behandlung, deren Milch seit einiger Zeit einen lang anhaltenden, eigenthümlich widerlichen, schwach kratzendem Ge-



schmack zeigte. Die Reaction war amphoter, die vorgenommenen Analysen ergaben mit Ausnahme des Fettgehaltes normale Zahlen. Die Milchasche enthielt nur die solcher zukommenden Bestandtheile. Der Fettgehalt betrug bei der ersten Analyse 4,85 % bei 1,029 spec. Gew. der Milch, bei der zweiten Analyse 5,45 % bei 1,024 spec. Gew. Die Ursache des Geschmacks der Milch konnte in den durch das Futter aufgenommenen Bitterstoffen etc. liegen und wurde die Milch in dieser Richtung sorgfältig untersucht. 300 C.C. Milch wurden mit gereinigtem und geglühtem Seesande (der nach übereinstimmender Aussage verschiedener Analytiker bei Milchanalysen dem Gypse in jeder Beziehung vorzuziehen ist) in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade verdampft, fein verrieben, und der erhaltene Rückstand der Reihe nach mit Wasser, Alkohol von 90° und Aether erschöpft.

Der neutrale wässrige Auszug gab weder in saurer noch alkalischer Lösung an Petroläther, Benzin und Chloroform etwas ab. Der alkoholische Auszug zeigte deutlich saure Reaction und hinterliess consistente, gelbliche, ranzig riechend und schmeckende Flüssigkeit, von der angesäuertes Wasser nichts aufnahm. Dasselbe Verhalten zeigte der ätherische Auszug.

Eine zweite Portion Milch wurde nach dem Verdünnen mit Wasser durch Essigsäure schwach angesäuert, das ausgeschiedene Casein + Fett abfiltrirt. Dies Filtrat gab ebenfalls weder in saurer noch alkalischer Lösung an Petroläther, Benzin und Chloroform etwas ab.

Das mit Wasser bis zur neutralen Reaction ausgewaschene Coagulum wurde mit sehr wenig absolutem Alkohol übergossen und dann so lange mit Aether ausgewaschen, als noch Fett in der ablaufenden Flüssigkeit nachzuweisen war. Der entfettete Rückstand gab an Lösungsmittel nichts mehr ab. Der nach dem Verdunsten des Alkoholäthers erhaltene Rückstand betrug 5,45 % der angewendeten Milch, besass ranzigen Geschmack und starksaure Reaction. Wieder in Aether gelöst, und mit einigen Tropfen weingeistiger Phenolphthaleinlösung versetzt, erforderte er 2,8 C.C. einer alkoholischen Normalnatronlösung zur Neutralisation. Zur quantitativen Bestimmung der vorhandenen Säure wurde der neutralisirte Aetherauszug verdampft und der Rückstand mit Alkohol von 90° gemischt, auf ein. befeuchtetes Filter gebracht und sorgfältig mit Alkohol nachgewaschen. Das auf dem Filter bleibende Fett

wurde in Aether gelöst und nach dem Verflüchtigen desselben nochmals gewogen. Dasselbe betrug jetzt 4,65 % der verwendeten Milch. Die durch alkoholische Natronlösung neutralisirten Säuren betragen demnach annähernd  $5,45\% - 4,65\% = 0,80\%$ .

Es unterliegt nach dem bisher Gesagten wohl keinem Zweifel, dass der isolirte Körper einer eigentlichen Fettsäure angehört und Ursache des eigenthümlichen Geschmacks der Milch war. Interessant ist, dass keine freien flüchtigen Fettsäuren zugegen waren, da ja in diesem Falle sowohl die Milch selbst, sowie der wässrige Auszug der mit Sand eingedampften Milch saure Reaction hätten zeigen müssen.

Allerdings können geringe Mengen freier Capron-, Capryl- oder Caprinsäure ungelöst geblieben sein. Die etwas trübe Lösung der mit alkoholischer Natronlauge verseiften Fettsäure wurde mit Wasser verdünnt und mit Bleiacetat gefällt und die gefällten, getrockneten Bleisalze mit Aether ausgekocht. Hierbei wurde eine ziemliche Menge des Bleisalzes gelöst und somit die Gegenwart einer grösseren Menge freier Oelsäure nachgewiesen, deren quantitative Bestimmung leider verunglückte. Anderwärtige Beobachtungen einer solchen pathologischen Veränderung der Milch wären von gleich hohem Interesse, wie die von mir im Repertorium für analytische Chemie 1881 besprochene spontane süsse Molkenbildung.

Geringe Mengen freier Palmitin-, Stearin- und Oelsäure finden sich in manchen thierischen Flüssigkeiten, im Blute, der Galle, sowie in den Excrementen, in welchen letzteren sie durch eines der im Pankreasaft enthaltenen Fermente, dem sogen. Fettferment, welches neutrale Fette zerlegt, entstehen. Das Vorkommen im Blute etc. und folglich wohl auch in der Milch ist nicht mit Bestimmtheit zu deuten. Jedenfalls ist die von mir in erwähnter Milch aufgefundene Menge freier Fettsäuren, gegen die in anderen thierischen Flüssigkeiten gefundene, enorm gross. Nach Gorup scheint die Lösung freier Fettsäuren in thierischen Flüssigkeiten durch die vorhandenen neutralen Fette vermittelt zu werden.

## B. Monatsbericht.

---

### Ueber Chlorgehalt und Chlorbestimmung in Weinen.

J. Nessler und M. Barth besprechen in einem grösseren Aufsatz: „Beiträge zur Weinanalyse“ auch den Chlorgehalt und die Bestimmung desselben in Weinen. Es ist nämlich nicht ungewöhnlich, dass Weinfälscher ihren Fabrikaten Kochsalz zufügen, um den normalen Aschengehalt zu erreichen, worauf, wie sie wissen, Sachverständige grossen Werth legen; nebenbei bleibt auch im Wein das Kochsalz vollständig gelöst und der Bezug desselben an sich ist nicht verdächtig. Häufig gelangen aber auch beträchtliche Mengen von Chlorverbindungen in den Wein durch das an solchen reiche und zum Verlängern des Weines benutzte Brunnenwasser. Die Bestimmung des Chlors im Weine kann demnach unter Umständen gute Anhaltspunkte für die Beurtheilung desselben abgeben.

Alle Weine, welche abnorme Mengen Kochsalz enthalten, zeichnen sich zunächst dadurch aus, dass ihre Aschen sich höchst langsam und schwierig weiss brennen; die Asche selbst ist aber nicht zur Bestimmung des Chlors geeignet, weil sich vorher eine erhebliche Menge Chlorid verflüchtigt. Auch die maassanalytische Silbermethode zur Bestimmung des Chlors im ursprünglichen Weine, welche auf der Anwendung des Kaliumchromats als Indicator beruht, ist nicht anwendbar, weil das rothbraune Silberchromat in der freien Säure des Weines nicht unlöslich ist. Die Verf. erhielten dagegen sehr gute Resultate mit der Volhard'schen Chlorbestimmungsmethode, welche sie durch eine kleine Modification zur Tüpfelanalyse machten.

40 — 50 C.C. des entfärbten Weines werden, mit Salpetersäure angesäuert, mit einem Ueberschuss an titrirter Silberlösung versetzt und dann allmählich titrirte Rhodankaliumflüssigkeit hinzugefügt, bis ein Tropfen der Flüssigkeit in einen Tropfen dünner Eisenoxysalz- (z. B. Eisenaun-) Lösung auf einem rein weissen Porzellanteller hineinfallend, eine deutlich rothe Färbung zeigt. War die Menge hierzu verbrauchter Rhodankaliumlösung gross, so wiederholt man den Versuch ein zweites Mal, indem man auf Grund des ersten Resultats den Ueberschuss an Silberlösung möglichst gering nimmt. Ist dann die Rhodankaliumlösung auf diese Tüpfelreaction eingestellt, so liefert die Methode sichere Resultate. So wurden in 25 zweifellos ächten Naturweinen verschiedener Gegenden (darunter 5 Rothweine) Chlorbestimmungen vorgenommen,

welche ergaben, dass der normale Gehalt der Weine an Chlor höchstens bis 0,005 % geht, bei den meisten Weinen aber unter 0,002 % bleibt; 5 ächte Markgräfler Weine der Jahrgänge 1822, 62, 68, 70 und 75 zeigten einen Chlorgehalt, welcher sich zwischen 0,002 und 0,0025 % bewegte; italienische Rothweine und solche Weine, welche in der Nähe von Meeresküsten gewachsen sind, zeigen oft eine leicht schmelzende und sich nur unvollkommen weiss brennende Asche, doch übersteigt ihr Chlorgehalt nach den bisherigen Beobachtungen 0,006 % nicht. Dagegen sind der Versuchsstation in Karlsruhe mehrfach Weine zur Untersuchung übergeben worden, deren Chlorgehalt 0,03 %, deren Kochsalzgehalt 0,05 % und zwar zuweilen über 25 % der Gesamttasche betrug (*Zeitschr. f. anal. Chemie*, XXI. 1.) G. H.

**Einige neue Absorptionsspectren.** — Eine der empfindlichsten Reactionen des Thymols ist nach Hammersten und Robert die schon bei Verdünnung von 1 : 1000000 deutlich hervortretende prächtige rothviolette Färbung, welche dasselbe mit Eisessig und concentrirter Schwefelsäure giebt. Man soll zur Ausführung der Reaction die Probe zuerst mit  $\frac{1}{5}$  Volum Eisessig mischen, worauf ein gleiches Volum concentrirte Schwefelsäure hinzugefügt und das Ganze erwärmt wird. Nimmt man anstatt Eisessig die gewöhnliche Essigsäure, so ist selbstverständlich eine grössere Menge Schwefelsäure nöthig.

C. H. Wolff hat gefunden, dass diese Reaction in ausgezeichnete Weise gelingt, wenn man das Verfahren ein wenig modificirt. Man löst ein Krystallfragment Thymol in etwa 2 C.C. Eisessig, giebt mit Hilfe eines spitzen Glasstabes eine Spur essigsäure Eisenoxydlösung hinzu, so dass der Eisessig strohgelb gefärbt erscheint, vermischt nun mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure und erwärmt, worauf sich das Ganze prachtvoll violettroth färbt. Die Färbung ist sehr beständig und zeichnet sich durch ein charakteristisches Absorptionsspectrum aus, welches auf den ersten Blick einige Aehnlichkeit mit dem Oxyhämoglobinspectrum des Blutes zeigt, allerdings mit dem grade umgekehrten Intensitätsverhältniss der beiden Absorptionskurven. Die geringsten Spuren Thymol lassen sich auf diese Weise noch in dem concaven Ausschliff eines Objectglases spectroscopisch mit Hilfe des Mikrospectroskops nachweisen.

Eine andere schöne Reaction, die beim Lösen von Pfefferminzöl in Eisessig unter Erwärmen entsteht und ebenfalls ein sehr charakteristisches Absorptionsspectrum giebt, hat A. Schack im Decemberheft des Archives 1881 beschrieben und auch dessen Kurven verzeichnet. Die Lösung ist dichroistisch, im durchfallenden Lichte anfangs blau, bei auffallendem Lichte blutroth und ebenfalls sehr beständig.

Zum Nachweis geringer Mengen von Jodoform oder jodoformbildenden Substanzen eignet sich nach den Berichten der österreichischen Gesellschaft 3. 75 eine alkalische Resorcinlösung vorzüglich, sie giebt selbst mit minimalen Mengen von Jodoform eine deutliche Rothfärbung beim Erwärmen. Auch diese Reaction zeichnet sich, wie Wolff gefunden hat, durch ein Absorptionsspectrum aus, aus einem Absorptionsbande bestehend, welches zwischen den Wellenlängen 510 und 565 liegt. Leider ist die rothe Färbung nicht sehr beständig und verwandelt sich bald in grün, in welchem Maasse das Absorptionsband vom brechbareren Ende des Spectrums an sich immer mehr verschmälert, bis es schliesslich ganz verschwindet. (*Repert. d. anal. Chemie*, 1882. No. 4.)

G. H.

**Ueber die Löslichkeit des Morpium sulfuricum in Wasser** finden sich in fast allen pharmaceutischen und medicinischen Werken irrthümliche Angaben; es heisst dort gewöhnlich, es sei „leicht löslich in Wasser“ oder wenn es bestimmter ausgedrückt wird, es sei „in 2 Theilen Wasser löslich.“ Beides ist falsch; Hager hat gefunden, dass das völlig neutrale krystallirte Salz bei 17,5° C. 19 Theile (rund 20 Theile) Wasser zur Lösung erfordert und es ist um so mehr nöthig, diese Correctur wohl zu beachten, als die Aerzte, verleitet durch die falschen Angaben in den pharmacologischen Werken, für subcutane Injectionen oftmals Lösungen von Morpiumsulfat in solcher Stärke verordnen, dass sie nicht haltbar herzustellen sind.

Das bezieht sich, wie erwähnt, auf das völlig neutrale Salz (was für subcutane Zwecke ja auch nur zur Verwendung kommen darf), eine Spur freier Schwefelsäure aber befördert die Löslichkeit in Wasser sehr; so genügen für 10 g. Morpiumsulfat 0,5 g. der officinellen verdünnten Schwefelsäure, um sie in 90 bis 100 Theilen Wasser in Lösung zu erhalten. (*Pharm. Centralhalle*, 1882. No. 9.)

G. H.

**Neue Formen der Tannindarreichung.** — Die von Dr. B. Lewin auf Grund experimenteller Untersuchungen angegebenen Formen der Tanninverordnung haben den Vorzug, besser zu schmecken, viel schneller als das pulverförmige oder gelöste Tannin resorbirt zu werden, den Magen nicht zu belästigen, keine Nebenwirkungen zu erzeugen und ebenso, vielleicht noch stärker, adstringirend auf entferntere Organe zu wirken, wie reines Tannin.

Zu dem im Octoberheft des Archivs vom vorigen Jahre hierüber Mitgetheilten fügen wir noch Folgendes hinzu:

1) Natrium tannicum. In dieser Form wird das Tannin wohl am schnellsten resorbirt.

Rp. Solut. acidi tannici 1,0—5,0 : 150,0

adde

Solut. natrii bicarbon. q. s.

ad reaction. alkalin.

Die ganz schwach alkalisch reagirende Lösung muss gut verkorkt gehalten und in 1—2 Tagen verbraucht werden, da sich sonst unter dem Einflusse von Licht und Luft in derselben hellbraun bis grünlich braun gefärbte Oxydationsproducte bilden.

2) Tanninum albuminatum. Die Darstellung geschieht so, dass zu der verordneten in 100 g. Wasser gelösten Tanninmenge das in 100 g. Wasser zertheilte Eiweiss eines Eies unter Schütteln hinzugefügt wird. Es entsteht anfangs ein käsiger Niederschlag von Tanninalbuminat, der sich bei weiterem Zusatz von Eiweiss wieder löst. Die Lösung hat ein milchiges Aussehen, schmeckt nur wenig adstringierend und wird sehr gut vertragen.

Rp. Solut. acidi tannici 2,0 : 100,0

adde agitando

Solut. album. ovi unius 100,0

m.

Die nach dem Zerschneiden und Lösen von rohem Eiereiweiss ungelöst bleibenden fibrinösen Membranen können vorher oder nach Fertigstellung der Tanninalbuminatlösung abfiltrirt werden. Soll mehr Tannin als 2 : 100 verordnet werden, so muss auch entsprechend die Menge des Eiweisses wachsen.

3) Tanninum albuminat. alkalinum. Diese Form dürfte sich einer länger dauernden Tanninmedication am besten eignen; sie vereinigt in sich Tanninalbuminat und gerbeaures Natron. Sie wird dargestellt, indem man die verordnete und in Wasser gelöste Menge Tannin durch Eiweiss fällt, gut umschüttelt und dann tropfenweise Natriumbicarbonat hinzufügt, bis die Flüssigkeit grade klar wird. Hinsichtlich der Haltbarkeit steht sie der vorgenannten nach, verändert sich aber nur relativ wenig innerhalb zweier Tage.

Rp. Acidi tannici 2,0—5,0

Aquae destill. 100,0

adde agitando

Albuminis ovi unius

Solut. natrii bicarbon. q. s.

ut fiat solutio limpida.

Es ist empfehlenswerth, zuckerhaltige Corrigentien bei diesen Ordinationen ganz zu vermeiden. (*D. med. Wochenschr. durch Med. Centr. Zeitung, 1882. No. 11.*) G. H.

### Technisch-chemische Notizen von G. Lunge.

1) Zersetzbarkeit von Natriumsulfat durch Calciumbicarbonat. Nach einem französischen Patente von Pon-

gowski sollen Alkalisulfate mit einer Lösung von Calciumbicarbonat schon in der Kälte sich in Calciumsulfat und Alkalibicarbonat umsetzen, wenn man die Alkalisulfatlösung mit etwas mehr als der theoretischen Menge Calciumcarbonat mengte und einen Strom Kohlensäuregas einleitete. Verf. hat hierauf abzielende Versuche anstellen lassen, welche ergaben, dass bei dem geschilderten Verfahren nicht die geringste Menge Alkalicarbonat gebildet wird.

2) Zersetzung von Natronsalpeter durch Thonerde. Die schon von Glauber i. J. 1864 vorgeschlagene und später in England patentirte Methode zur Darstellung von Soda läuft darauf hinaus, dass ein Gemisch von Natronsalpeter und Thonerde geglüht wird: es entweicht ein Gemenge von nitrosen Dämpfen und Sauerstoff, aus welchem unter Beihilfe von Wasser Salpetersäure regenerirt wird und im Rückstande bleibt Natriumaluminat, aus welchem man durch Kohlensäure Soda und regenerirte Thonerde darstellt. Die Methode erscheint sehr plausibel und es wurden bei den vom Verf. angestellten Versuchen auch ganz leidliche Resultate erhalten, zur Zeit scheitert sie aber noch an der Schwierigkeit, im kleinen wie im grossen Maassstabe passende, dem Angriffe des schmelzenden Salpeters auf die Länge widerstehende Gefässe herzustellen; Gefässe aus Platin, Eisen und Glas erwiesen sich gar nicht und solche aus Porzellan nur wenig widerstandsfähig.

3) Zersetzung von Schwefelcalcium durch Chlorcalcium. Gegen die von Aarland vorgeschlagene Modification des Schaffner-Helbig'schen Schwefel-Regenerationsverfahrens, an Stelle des Chlormagnesiums zur Zersetzung des Sodarückstandes Chlorcalcium zu benutzen, hatte Rickmann eingewendet, dass auch durch anhaltendes Kochen frischer Rückstände von der Pottascheschmelze (nach Leblanc) mit concentrirter Chlorcalciumlösung nicht die geringste Zersetzung erzielt werden könne. Nach des Verf. Versuchen jedoch gelingt es in der That, durch längeres Kochen mit einem sehr grossen Ueberschusse von Chlorcalcium Schwefelcalcium zum grösseren Theil zu zersetzen; wenn sonach der Vorschlag Aarlands nicht ganz so grundlos erscheint, wie ihn Rickmann hinstellt, wird er gleichwohl für die Praxis erfolglos bleiben, weil zur Zersetzung eine viel zu lange Zeit erforderlich ist.

4) Entwicklung der Salzsäure aus Chlorcalcium. Angesichts der ungeheuren Menge von Chlor, welche in Form von Chlorcalcium bei technischen Processen verloren geht, ist es eine alte Aufgabe der technischen Chemie, das Chlorcalcium wieder auf Salzsäure auszunutzen; namentlich die Rentabilität des sogen. Ammoniakverfahrens in der Sodaindustrie hängt zum Theil mit ab von der Möglichkeit einer billigen Regenerirung der Salzsäure aus dem Chlorcalcium. Solvay ist bei seinen diesbezüglichen Bemühungen davon ausgegangen, die Zersetzung des Chlorcalciums mittelst

überhitzten Wasserdampfes unter Zusatz von Thon, Sand u. dergl., um eine porösere, der Einwirkung der Wasserdämpfe zugänglichere Masse zu erhalten, zu bewirken. Nach des Verf. Versuchen wird durch derartige Zuschläge zwar die gewonnene Salzsäure von 60 auf 66 % derjenigen Menge erhöht, welche der Theorie nach sollte erhalten werden, sie würde aber trotzdem und selbst bei vervollkommenen Absorptionsvorrichtungen immer noch viel theurer zu stehen kommen, als die bei der Glaubersalzfabrikation nebenbei abfallende Salzsäure. (*Dingler's Polyt. Journal*, Band 243, Heft 2.)

G. H.

**Die Platinirung** zinnerner, messingener, weissblechener und kupferner Geräthschaften in den Apotheken lässt sich nach Hager leicht in der Weise bewerkstelligen, dass man die Metallflächen mit einer Lösung von 1 Theil Platinchlorid in 15 Theilen Weingeist und 50 Theilen Aether bestreicht und nach dem Trocknen an einem warmen Orte durch Reiben mit einem leinenen oder wollenen Tuche glänzend macht. Bedingung ist, dass die zu platinirende Metallfläche völlig blank ist. Der Platinüberzug hat mit Stahl Aehnlichkeit und schützt die genannten Metallgeräthschaften vor der Einwirkung verdünnter Säuren und Alkalien; schadhafte Stellen in der Platinirung sind leicht auszubessern. (*Pharm. Centralt.*, 1882, Nr. 8.)

G. H.

**Eine neue Verbindung des Kohlenstoffs mit Schwefel und Brom.** — Lässt man nach C. Hell und Fr. Urech ein Gemisch von 1 Mol. Schwefelkohlenstoff und 2 Mol. Brom einige Tage stehen und unterwirft dann dasselbe einer langsamen Destillation auf schwach siedendem Wasserbade, so hinterbleibt ein weniger flüchtiger braunroth gefärbter öligler Rückstand, welcher mit Wasser zusammengebracht sich allmählich in eine gelbliche Krystallmasse verwandelt, die durch Pressen zwischen Papier und Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann.

Der neue Körper hat die Zusammensetzung  $C^2S^3Br^6$  und bildet kleine, stark glänzende prismatische Krystalle oder bei langsamer Ausscheidung grosse, rhombische Tafeln. Die Entdecker nennen ihn Carbotrithiohexabromid. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in kaltem Aether, Alkohol und Eisessig schwer löslich und wird beim Kochen mit Natronlauge nach folgender Gleichung zer setzt:



Analog wirkt auch Barytwasser. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 273.)

C. J.

**Nachweis von Spuren Silber im Bleiglanz auf nassem Wege.** — J. Krutwig schlägt folgende Methode vor: 20—25 g. Bleierz werden mit einem Gemisch von Weinstein, Soda und Borax



in einem eisernen Tiegel aufgeschlossen. Man bekommt so ein ziemlich reines Blei, welches neben Eisen und Schwefel alles Silber des Bleierztes enthält. Man behandelt das Blei mit chlorfreier conc.  $\text{HNO}^3$ , verdünnt nach beendigter Reaction mit  $\text{H}^2\text{O}$  und filtrirt von dem etwa entstandenen  $\text{PbSO}^4$  ab. Die Lösung wird alsdann mit Natronlauge im Ueberschuss versetzt und einige Zeit stehen gelassen. Es setzt sich ein braungelber Niederschlag zu Boden, welcher abfiltrirt und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction ausgewaschen wird. Derselbe besteht aus Bleihydroxyd, Eisenoxydhydrat und dem sogenannten bleisuren Silber und wird auf dem Filter mit mässig conc. Ammoniak behandelt, wodurch alles bleisaurer Silber gelöst wird. Die Lösung wird zur Verjagung des Ammoniaks auf dem Wasserbade abgedampft und der Rückstand in Salpetersäure gelöst. Aus der salpetersauren Lösung fällt man das Blei durch  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und dann im Filtrat durch  $\text{HCl}$  das Silber. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 307.)

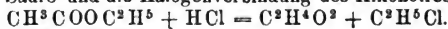
C. J.

**Ueber Maltose** berichtet Dr. E. Meissl. — Beim Kochen mit verdünnten Säuren geht dieselbe in eine Zuckerart von höherem Reduktionsvermögen über, und zwar in Dextrose. Am besten gelingt diese Ueberführung bei dreistündigem Erhitzen mit dreiprozentiger Schwefelsäure. Hierbei wird nach der Gleichung  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + \text{H}^2\text{O} = 2\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$  sämtliche Maltose in Dextrose verwandelt. Hierbei wird aber ein kleiner Theil der Dextrose zerstört, so dass für 100 Theile krystallwasserhaltige Maltose auch in den günstigsten Fällen nur etwas mehr als 98 Theile Dextrose erhalten werden. Beim Einleiten von Chlorgas in verdünnte Lösungen der Dextrose und Saccharose wird Gluconsäure und aus Invertzucker Glycolsäure erhalten; bei derselben Behandlung liefert auch die Maltose eine Säure, welche jedoch weder mit der Gluconsäure noch mit der Glycolsäure identisch ist. Eine nähere Untersuchung über die Natur der betreffenden Säure ist noch nicht abgeschlossen. (*Journ. pract. Chem.* 25, 114.)

C. J.

**Die Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf zusammengesetzte Aether** studirte E. Sapper und erhielt dabei folgende Resultate:

1. Alle Ester werden durch Halogenwasserstoffe zersetzt und zwar diejenigen mit wirklichen Alkoholradikalen in der Art, dass sich freie Säure und die Halogenverbindung des Alkoholrestes bildet; z. B.



Essigäther

Bei den aus Säure- und Phenolresten gebildeten Estern findet, nach dem Verhalten des Essigsäurephenylesters zu schliessen, weitere Zerlegung statt. Bei letzterem  $\text{CH}^3\text{COO C}^6\text{H}^5$  tritt nämlich völ-

lige Zersetzung ein, so dass nach vierstündigem Erhitzen die Substanz dickflüssig und braunschwarz ist.

2. Sowohl gasförmige Halogenwasserstoffe, als Lösungen derselben in Wasser zersetzen die Ester; letztere schwieriger als erstere. Je mehr Säure vorhanden ist, desto heftiger ist die Einwirkung.

3. Die Einwirkung der Halogenwasserstoffe auf Ester findet nm so geschwinder statt, je grösser das Molekulargewicht der Halogenwasserstoffsäuren ist. Daher lässt sich folgende Geschwindigkeitsreihe aufstellen:  $HJ - HBr - HCl - HF$ . (*Liebigs Ann. Chem.* 211, 178.) C. J.

Ueber **Monophenylborchlorid und Derivate** berichten A. Michaelis und P. Becker. — Monophenylborchlorid  $C^6H^5BCl^2$  wird erhalten durch Erhitzen von Quecksilberdiphenyl und Borchlorid im zugeschmolzenen Rohre; es bildet eine farblose, bei  $175^\circ$  siedende, an der Luft rauchende Flüssigkeit, die in einer Kältemischung zu einer krystallinischen Masse erstarrt.

Monophenylborsäure  $C^6H^5B(OH)^2$ . Zur Darstellung dieser Verbindung lässt man das Chlorid langsam zu Wasser tropfen. Die als weisses Pulver sogleich abgeschiedene Säure wird durch Erhitzen gelöst und krystallisirt beim Erkalten in büschelförmig vereinigten Nadeln. Sie schmilzt bei  $204^\circ$ .

Ihr Natriumsalz  $C^6H^5B(ONa)^2$  krystallisirt beim Verdunsten einer Lösung von Säure und Natron im richtigen Verhältniss in grossen, quadratischen Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

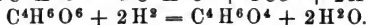
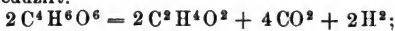
Phenylboroxyd  $C^6H^5BO$  entsteht, wenn man Phenylborsäure der Destillation unterwirft, wobei sie unter Verlust von Wasser in das unzersetzt destillirende Oxyd übergeht:  $C^6H^5B(OH)^2 = C^6H^5BO + H^2O$ .

Monophenylborsäureäthyläther  $C^6H^5B(OC^2H^5)^2$  bildet sich leicht, wenn man Phenylborchlorid in überschüssigen absoluten Alkohol einträgt. Er bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit, die bei  $176^\circ$  siedet und durch Feuchtigkeit sehr leicht in Phenylborsäure übergeht. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 180.) C. J.

**Bernsteinsäure aus Weinsäure durch Gährung dargestellt.** — Die beste Ausbeute erhält man nach F. König nach folgender Methode: 2 kg. Weinsäure werden in Wasser gelöst, mit  $H^2N$  neutralisirt und auf 30 l. verdünnt; man fügt noch die Lösungen von 20 g. Kaliumphosphat, 10 gr. Magnesiumsulfat und wenige Gramm Chlorcalcium hinzu und versetzt die Flüssigkeit mit etwa 20 C. C. einer gährenden Ammoniumtartratlösung, die man leicht durch Verdünnen einer Probe der obigen Flüssigkeit auf das fünffache Volumen und Stehenlassen erhält; nach wenigen Tagen ist sie trübe geworden und wimmelt von Bakterien. Man überlässt die Masse bei möglichst beschränktem Luftzutritt und der Tempe-

ratur von 25 — 30° sich selbst, bis die schwache Gasentwicklung aufhört und in der Flüssigkeit sich keine Weinsäure (6 — 8 Wochen) mehr nachweisen lässt. Dann wird eingedampft, bis das Ammoniumcarbonat verjagt ist, mit Eiweiss geklärt und mit Kalkmilch zur bleibenden alkalischen Reaktion gekocht. Nach dem Erkalten wird das bernsteinsäure Calcium abgepresst, mit  $\text{H}^2\text{SO}^4$  zersetzt und die Bernsteinsäure auf bekannte Weise erhalten und gereinigt.

2 kg. Weinsäure geben über 500 g.  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4$ . Will man eine empirische Gleichung geben, so kann man etwa annehmen, dass 2 Moleküle Weinsäure durch Abgabe von 2 Mol. Wasserstoff sich in 2 Mol. Essigsäure und 4 Mol. Kohlensäureanhydrid spalten und der abgegebene Wasserstoff ein drittes Molekül Weinsäure zu Bernsteinsäure reduziert:



Theoretisch würden so aus 2 kg.  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^6$  524 g.  $\text{C}^4\text{H}^6\text{O}^4$  resultiren, was mit der Praxis sehr gut stimmt. In Wirklichkeit ist natürlich, wie bei allen Gährungserscheinungen, der Prozess ein complicirter. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 172.) C. J.

**Die Zersetzung des Wasserdampfes durch glühendes Eisen** zeigt man nach M. Rosenfeld auf folgende höchst einfache Weise. In ein Stück Verbrennungsrohr von 12 — 13 cm. Länge und 14 mm Durchmesser werden 3 — 4 g. feines Eisenpulver gebracht. Das eine Ende der Röhre ist mit Pfropfen und Gasentwicklungsröhre versehen und das andere Ende steht mit einem 100 C. C. fassenden Kölbchen in Verbindung, in welchem 10 — 15 C. C. heisses Wasser enthalten sind. Erhitzt man nun zuerst die Röhre mit Hülfe einer Berzeliuslampe oder einer Glasflamme und leitet dann durch vorsichtiges Erwärmen des Kölbchens Wasserdampf hindurch, so findet eine gleichmässige und reichliche Entwicklung von Wasserstoff statt.

Das Eisenpulver verwandelt sich durch die Oxydation in eine zusammenhängende Masse vom Aussehen feinkörnigen Magneteisensteines. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 160.) C. J.

**Darstellung von Milchsäure.** — Man löst nach Kiliani 1 Theil Traubenzucker in 1 Theil Wasser und andererseits 1 Theil KOH in  $\frac{1}{2}$  Theil Wasser. Die erkalteten Lösungen werden in dem Verhältnisse gemischt, dass auf je 10 g. Zucker 10 C. C. Kalilauge kommen. Bei der Verarbeitung grösserer Mengen muss man das Alkali langsam und unter Abkühlung zusetzen. Die Mischung wird in einer Stöpfelflasche einige Stunden auf 35° erwärmt, dann steigert man die Temperatur langsam auf 60° und digerirt, bis die Flüssigkeit Fehling'sche Lösung nicht mehr reduziert.

Man bestimmt dann durch Titrirung, wie viel C. C. einer konzentrirten  $\text{H}^2\text{SO}^4$  (1 : 3) nöthig sind zur Neutralisation einer abgemessenen Menge der verwendeten Kalilauge und lässt nach dem Erkalten der Reaktionsmischung in dieselbe langsam genau soviel von dieser  $\text{H}^2\text{SO}^4$  einfließen, als zur Neutralisation des angewendeten Alkalis nöthig wäre. Die Flüssigkeit wird durch Eindampfen etwas konzentriert und unter Umrühren 93 proc. Weingeist hinzugefügt, bis eine abfiltrirte Probe mit  $\text{BaCl}^2$  versetzt klar bleibt. Die filtrirte, alkoholische Lösung wird dann mit kohlensaurem Zink (mit etwas  $\text{H}^2\text{O}$  zum Brei angerührt) im Wasserbade erwärmt und kochend heiss filtrirt. Nach dem Erkalten krystallisirt das milchsäure Zink, welches nach einmaligem Umkrystallisiren rein ist.

Statt KOH kann man auch NaOH anwenden, die alkoholische Lösung ist dann aber nicht frei von  $\text{Na}^2\text{SO}^4$ . (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 136.) C. J.

**Phoron aus Glycerin.** — Bei der Spaltpilzgährung des Glycerin bildet sich neben Aethyl- und Butylalkohol, Buttersäure, Capronsäure u. s. w. nach K. E. Schulze auch ein Körper von der Zusammensetzung  $\text{C}^9\text{H}^{14}\text{O}$ , ein Phoron. Dasselbe ist eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlichem, an Terpentinöl erinnerndem Geruch, welche bei  $218^\circ$  siedet. Sie entsteht aus dem Glycerin nach der Gleichung:



Gemäss dieser Gleichung konnte Verfasser die Verbindung auch erhalten durch gleichzeitige Reduction und Condensation des Glycerin, indem er Glycerin über Kalk und Zinkstaub destillirte. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 64.) C. J.

**Ueber das Vorkommen grosser Krystalle von Ammoniummagnesiumphosphat in einem etwa 100 Jahre alten Harn** berichtet H. Schwanert. Der Harn wurde in einem grünen Cylinderglase in einem Sarge neben einem vollständig erhaltenen menschlichen Skelett aufgefunden und erklärt sich sein Vorkommen daselbst aus dem alten Aberglauben vieler Bewohner jener Gegend Westfalens, dass die Heilung eines an Bettnässen Leidenden herbeigeführt werde, wenn man dessen Harn zur Leiche eines Verwandten in den Sarg lege.

Der alkalisch reagirende Harn roch stark ammoniakalisch, enthielt Phosphate, Chloride und Ammoniumcarbonat gelöst, aber keinen Harnstoff, der vollständig in Ammoniumcarbonat übergegangen war. Das Sediment des Harnes bestand aus mikroskopisch kleinen, weissen und braunen Partikelchen, von denen die ersteren Calciumcarbonat waren, die letzteren in Klümpchen vereinigte Bruchstücke von Krystallen bildeten und Ammoniumurat waren. Ausserdem befanden sich im Sediment drei grössere, durchscheinende,

monokline Krystalle, welche sich als Ammoniummagnesiumphosphat erwiesen, der eine von ihnen war 8 mm. lang. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 37.) C. J.

**Absorption von Chlor durch Arsentrichlorid.** — B. E. Sloan liess in einer Kältemischung von  $-23^{\circ}$  Chlorgas auf  $\text{AsCl}_3$  einwirken. Die Bildung eines Pentachlorids fand nicht statt, es wurde nur Chlor mechanisch absorbiert. Bei hinreichend langer Einwirkung erhielt Verfasser ein Product, welches auf 1 Atom Arsen 4,447 Chloratome enthielt; erwärmt auf  $-19^{\circ}$  betrug der Chlorgehalt noch 4,384 Atome auf 1 Atome As, bei  $-6^{\circ}$  noch 4,292 Atome. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 5, 849.) C. J.

**Alcapton.** — Casselmann in Petersburg hatte schon 1688 eines in pathologischem Harn vorkommenden Körpers gedacht, welchen er Alcapton nannte und hinsichtlich dessen Gorup-Besanez später die Vermuthung aussprach, dass er wohl identisch sei mit dem bei Pneumothorax von Fürbringer im Harn constatirten Brenzcatechin. Nun hat aber neuerdings E. Schmitt im Harn jenen von Casselmann erwähnten Stoff wieder gefunden und nachgewiesen, dass derselbe weder durch basisches Bleiacetat gefällt, noch durch Eisenchlorid grün gefärbt wird, also kein Brenzcatechin sein kann. Er reducirt Kupferlösung, wird durch Hefeeinwirkung in Gährung versetzt, dreht aber polarisirtes Licht nicht. Schmitt schlägt daher vor, für diesen Körper den Namen Alcapton beizubehalten. (*Publications du Journal des Sciences médicales de Lille*). Dr. V.

**Atropin-Vaseline.** — Dr. Schenkl (Prager med. Wochenschrift 1. 1882) empfiehlt statt der Atropinsolutionen die Vaseline als Vehikel für Atropin und giebt die Goldzieher'sche Vorschrift:

Rp. Atrop. sulf. 0,02  
Solve in pauc. Aq. dest.  
Tere exactissime cum  
Vaselin flav. 5,0.

Die Ordinationsform hat folgende Vorzüge:

1) man darf das differente Mittel leichter den Händen des Patienten anvertrauen, ohne Unglücksfälle durch Intoxikationen fürchten zu müssen;

2) die mydriatische Wirkung ist in vielen Fällen (bei phlyktanösen Progressen) prompter, und verbinde man mit derselben die Fettbehandlung in einfacher und bequemer Weise;

3) die Applikationsweise ist angenehmer;

4) das Präparat ist haltbarer, als die Solution. (*Deutsche Medizinal-Zeitung*). P.

**Compression von Arzneimitteln.** — Im Jahre 1872 gab Profess. Dr. J. Rosenthal in Erlangen ein Verfahren an, Arzneimittel durch Compression in feste, leicht zu verschluckende Tabletten zu verwandeln. Um dieselben möglichst klein herzustellen zu können, hat derselbe nun durch den Univ.-Mechaniker Reiniger in Erlangen eine Presse anfertigen lassen, mit welcher Tabletten von 10 mm. Durchmesser hergestellt werden können und die nun vollkommen als Ersatz für Pillen dienen können. Sie haben vor diesen alle Vorzüge, die auch den grösseren Tabletten zukommen.

- 1) Verringerung des Volumens,
- 2) Unveränderlichkeit. Pillen werden allmählich steinhart und unlöslich, die comprimierten Tabletten dagegen können Jahre lang aufbewahrt werden, ohne sich zu verändern.
- 3) Geringerer Preis durch die Ersparniss von Constituentien, Corripienten etc.

Sollen die Tabletten längere Zeit aufbewahrt werden, so ist es unbedingt nöthig, sie mit einem Gelatineüberzug zu versehen und trocken aufzubewahren. Solche gelatinirte Tabletten halten sich in Pappschachteln oder Pulvergläsern unbegrenzte Zeit, reiben sich nicht gegenseitig ab, gestatten also auch genaue Dosirung. (*Deutsche Medizinal-Zeitung aus Reisinger's Preisverzeichniss.*) P.

**Amerikanisches Büchsenfleisch.** — Von einem Fleischermeister in Chicago geht der „V.-Z.“ folgendes Schreiben zu: Neu-lich las ich hier in der „Illinois-Staatszeitung“ einen Vortrag, den Herr Prof. Roloff in Berlin über das amerikanische Büchsenfleisch gehalten hat. Aus eigener Erfahrung kann ich dessen Urtheil über den Nährwerth dieser Conserven nur bestätigen. Auf den Etiquetts steht freilich, dass nur die besten Stücke von den besten Ochsen verwendet werden, in Wahrheit wird nur das geringwerthige Texas- und Colorado-Vieh dazu verwendet, und auch von diesen nur die Halsschenkel und Bauchstücke; die Keulen werden gesalzen nach England geschickt, die Brust wird als Messbeef für Schiffsproviand verbraucht, und die Rückenstücke gehen nach den grossen Städten am Atlantischen Ocean. Das Fleisch zu den Conserven wird von Knochen und allem Fett befreit, hierauf im Eishause abgekühlt, in kleine Stücke geschnitten und dann gesalzen und mit scharfer Lake übergossen. Wenn es durchgesalzen ist, wird es in Bottichen mittelst Dampf halbgar gekocht, dann zerschnitten und in die Büchsen gethan; jede Büchse wird, wenn sie gefüllt ist, genau abgewogen, dann zugelöthet und zwei Stunden gekocht, hierauf wird ein kleines Loch eingeschlagen und der Saft herausgelassen, sodann wird sie wieder zwei Stunden gekocht und nochmals der Saft herausgelassen. Dass bei diesem Verfahren der ohnedies sehr geringe Nahrungswerth des Fleisches auf ein Minimum herabgedrückt wird, ist einleuchtend. Die beiden Haupt-

nahrungstoffe des Fleisches, Albumin und Fett, sind nicht mehr vorhanden. (*Pharmaceut. Post. Jahrg. XIV. pag. 462.*) C. Sch.

**Chemische Zusammensetzung des Menschenfettes in verschiedenen Lebensaltern.** — Ludwig Langer weist auf die Verschiedenheit des Fettes im menschlichen Körper hin. Das Fettgewebe in der Leiche eines Erwachsenen ist hellgelb bis bräunlich und sehr weich, so dass an Schnittflächen durch den Panniculus adiposus kleine Oeltröpfchen zum Vorschein kommen. Die mikroskopische Untersuchung zeigt in jeder Fettzelle einen oder mehrere klare Fetttropfen und nur in vereinzelten Zellen finden sich Nadeln von Fettkrystallen, hingegen weist der Panniculus des Kindes eine bedeutend derbere und härtere Consistenz auf. Es ist grauweiss und zerfällt leicht in Krümeln, ähnlich wie in Wasser gekochtes Wachs. Das Mikroskop zeigt in jeder Fettzelle zahlreiche Krystalle. Auch die chemische Zusammensetzung ist eine verschiedene:

	Kind	Erwachsener
Oelsäure . . . .	67,75	89,80
Palmitinsäure . . . .	28,97	8,16
Stearinsäure . . . .	3,28	2,04

Im Fette des Kindes sind mehr Glyceride des Palmitin und Stearinsäure, weniger der Oelsäure enthalten, als im Fette des Erwachsenen. An Glyceriden von flüssigen Fettsäuren waren nur die der Buttersäure und Capronsäure nachzuweisen. Das Fett des Kindes enthielt viel mehr dieser flüchtigen Fettsäuren als das des Erwachsenen. (*Sitzungsber. der Kaiserl. Akad. der Wissenschaften 1881. Med. chir. Rundschau Jahrg. XXII. pag. 913.*) C. Sch.

**Aus der pharmaceutischen Praxis.** — Unter dieser Ueberschrift macht Dr. Alois Jandous Mittheilung über verschiedene Gegenstände:

1) Verfälschte Manna. Manna gerace kann mit Traubenzucker verfälscht vorkommen. Die Fälschung geschieht in der Weise, dass kleine gehackte Stückchen weissen Traubenzuckers mit der weichen klebrigen Manna eingehüllt werden, wodurch die Manna selbst ein scheinbar vortheilhaftes Aussehen bekommt. Durch Zerquetschen des Mannaklumpen, werden die Traubenzuckerstückchen sichtbar.

2) Verunreinigung des Seignettelzes mit Kalk. Die Analyse ergab einen Kalkgehalt von 0,008 CaO in 5 g.

3) Ferrum jodat. saccharat., eines jener Präparate, die, namentlich wo sie selten vorkommen gewöhnlich die geforderten Eigenschaften nicht besitzen. Ex tempore lässt sich das Präparat leicht und rasch auf folgende Weise darstellen. Man nehme statt reinen destillirten Wassers einen etwa 50 %igen Weingeist, unter diesem

geht die Reaction von Jod und Eisen rasch vor sich, ohne dass Nebenproducte gebildet werden; nach beendeter Reaction lasse man absetzen, giesse dann ab, mische mit dem vorher gut ausgetrockneten Zucker und verjage die geringe Menge von Feuchtigkeit.

4) Crocusfälschung. Zu den vielen Safranverfälschungen gesellt sich neuerdings eine mehr, durch fein geschnittene Klatschrosen. (*Pharmaceut. Post. Jahrg. XIV. pag. 457.*) C. Sch.

**Bromcampher-Vergiftung.** — Nach Rosenthal treten bei grossen Gaben Bromcampher sehr leicht Vergiftungserscheinungen ein. Die Erscheinungen sind Convulsionen, Bewusstlosigkeit, Leichenblässe. Die Kranken sind schwerbesinnlich, am ganzen Körper kühl anzufühlen, Puls und Respiration auffällig verlangsamt. Eingenommenheit des Kopfes, Abgeschlagenheit und Schwäche des Appetites. (*Pharm. Post. Jahrg. XIV. pag. 440.*) C. Sch.

**Verhalten des Glycogens und der Milchsäure im Muskelfleisch mit besonderer Berücksichtigung der Todtenstarre.** — Rudolf Bohm hat in mehrfachen, äusserst sorgsam angestellten Versuchen den Nachweis geliefert, dass die Annahme, das in den Muskeln befindliche Glycogen werde bei der Todtenstarre ganz oder zum Theil in Milchsäure umgewandelt, auf einem Irrthum beruht.

Durch Vergleich des Glycogengehalts frischer Muskeln mit denjenigen, die 1—2 Stunden gelegen hatten, konnte keine nennenswerthe Abnahme des Glycogens in den Muskeln constatirt werden. Bei Fernhaltung der Fäulniss consumirt der Process der Starre kein Glycogen, kann mithin auch nicht das Material für die in todtenstarren Muskeln auftretende Milchsäure sein. Glycogenarme Muskeln entwickeln unter Umständen viel mehr Milchsäure als aus dem Glycogen hätte entstehen können. (*Pflüger's Archiv. Bd. 23, S. 44. Deutsch. med. Wochenschr. 1881. 42. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XXII. pag. 916.*) C. Sch.

**Wirkung des Tabaks auf die Geschlechtsorgane.** — Wenn die starken Raucher gegen die heroischen Arzneien etwas refractär sich erweisen, so ist dies auf die Dyspepsie und auf die eigenthümliche Veränderung der ersten Wege, welche solche Personen aufweisen, zurückzuführen. Diese Idiosynkrasie ist nach Jacquemart nur auf Missbrauch von Tabak zurückzuführen, auch ist die Wirkung auf die Geschlechtssphäre unzweifelhaft, namentlich soll die Beschäftigung in Tabaksfabriken bei den Männern Impotenz herbeiführen.

Bei Frauen ist nachgewiesen, dass sie zwar gut gebären, doch sterben die Kinder bald nach der Geburt. In diesen Fällen



wurde stets Nicotin im Amnionwasser nachgewiesen. Verf. fand 40 % von Abortus und Frühgeburten, 15 % von Todesfällen bei Kindern von Tabaksarbeiterinnen einige Stunden oder Tage nach der Geburt. Die Kindersterblichkeit ist bei Säuglingen, die an der Brust genährt werden, um 10 % grösser als bei solchen, die die Brust nicht bekommen. (*Paris. méd.* 2. Jun. 1881. *A. W. M. Z.* 1882. 35. *Med. chir. Rundsch.* Jahrg. XXIII. p. 56. *C. Sch.*

**Normale Beschaffenheit der Kuhmilch.** — Camerun veröffentlicht Untersuchungen über die Zusammensetzung der Kuhmilch. Es wurde die Milch von 42 Kühen, und zwar sowohl die Abend- und Morgenmilch jeder einzelnen Kuh für sich allein untersucht, wie auch eine Mischung der Milch sämtlicher Kühe, wobei sich herausstellt, dass ältere Kühe mehr und bessere Milch geben als jüngere. Die Analysen ergaben, dass die Milch gut genährter Kühe im letzten Jahresviertel, wenn sie am ärmsten ist, 13,90 % feste Stoffe, incl. 4,20 % Fett enthält. Für die ärmste reine Milch wurden 9 % feste Stoffe und 2,5 % Fett angenommen. Das spec. Gewicht einer Mischmilch von 4 oder mehr Kühen beträgt bei 18° C. selten über 1,033 und unter 1,029; eine geringe Wassermenge reicht hin, die spec. Schwere unter diese Norm zu verringern. (*Gesundheit* 1881. 19. *Med. chir. Rundschau.* Jahrg. XXIII. pag. 57.) *C. Sch.*

**Gefälschte Austern.** — Die zu Ostende und zu Marennes durch eine besondere Pflege hervorgerufene grünliche Färbung der Austern ist in Frankreich sehr beliebt. Dieselben gewinnen diese Farben dadurch, dass man sie unmittelbar nach dem Fangen in Behälter bringt, in denen man Meerwasser nicht allzu oft erneuert, und in denen sie mehrere Monate verbleiben. Nach dieser Zeit ist der „Bart“ von grünlicher Farbe. Um nun den höheren Preis für diese grünen Austern zu gewinnen, ohne genöthigt zu sein, sie Monate lang aufzubewahren, bringt man sie in Meerwasser, in welchen Grünspan gelöst ist. Zwar ist ihre Färbung ein wenig verschieden, und erstreckt sich ausserdem nicht nur auf den Bart, sondern auf das ganze Thier; allein diese feinen Unterschiede werden selten beobachtet. Da nun die Auster ziemlich viel Kupfer aufnimmt, ist es nicht überraschend, dass Taillard nach deren Genuss Vergiftungserscheinungen wahrgenommen hat. (*Journ. de méd. d'Alger.* *Gesundheit* 1881. 14. *Med. chir. Rundschau.* Jahrg. XXIII. pag. 62.) *C. Sch.*

**Ergebniss der hygienischen Untersuchungen bezüglich des atmosphärischen Staubes.** — Nach Josef Fodor beträgt: 1) Die Menge des atmosphärischen Staubes durchschnittlich 0,4 Mg. im Cubikmeter Luft — 5 m. über dem Strassenniveau. 2) Am

geringsten ist die Staubmenge im Winter und Frühjahr, am grössten im Sommer und Herbst. 3) Unter 646 Beobachtungen wurden an 522 in dem Züchteapparate Bakterien angetroffen. 4) In der Nährflüssigkeit entwickelten sich die verschiedensten Bakterienformen und zwar sehr häufig nur eine Form, sonst aber gleichzeitig mehrere Formen. 5) Die verschiedenen Hauptformen der Bakterien sind wahrscheinlich eigene, selbstständige Organismen, mit selbstständigem Ursprung, Entwicklung und Functionen. 6) Kugelbakterien entwickeln sich in 227 Tagen, darunter eine seltene Form, welche Verf. *Micrococcus atoma* nennt. 7) Am häufigsten entwickeln sich in der Nährflüssigkeit Microbakterien. 8) Unter den verschiedenen Formen der Microbakterien wird eine hervorgehoben und *Microbacterium agile* genannt, welche wegen ihrer Form, Bewegung und Infectionsfähigkeit besondere Aufmerksamkeit verdient. 9) Dermobakterien waren an 94 Tagen zu beobachten. 10) Spirobakterien waren noch seltener. 11) Schimmelpilze kamen in der Nährflüssigkeit 171mal vor, die *Sarcina* 48mal. Viel seltener waren andere niedere Pflanzen und thierische Organismen (Mona den etc.) 12) Die *Sarcina* zerfällt bei vollkommener Entwicklung in freie Micrococcen, die Micrococcenkörnchen wachsen zu öglänzenden grösseren Zellen an, durch fortwährende kreuzweise Abschnürung zertheilt sich die Zelle in immer mehr regelmässig angeordnete Partien, in welchen die einzelne vollkommen entwickelte Zelle neuerdings zu Micrococcen zerfällt. 13) Im Winter sind die Bakterien am seltensten, im Frühling am häufigsten und die Schimmelpilze am seltensten; der Sommer nimmt eine mittlere Stellung ein, während im Herbste die Schimmelpilze vorwiegen. 14) Schnee und Regenfälle setzen die Zahl der atmosphärischen Organismen, hauptsächlich der Bakterien herab. 15) Organismen von gewisser Form scheinen an gewisse Zeiten gebunden zu sein; dann entwickeln sie sich in der Nährflüssigkeit sehr häufig, beinahe täglich, während sie zu anderen Zeiten Monate lang fern bleiben. 16) Bezüglich der vorherrschenden Gattung der atmosphärischen Organismen weisen die einzelnen Jahre Unterschiede auf. 17) Bei der Einführung unter die Haut und die Venen von Kaninchen erwiesen sich Sphaerobakterien, Spirobakterien, *Bacterium termo* a lineola und *Sarcina* als vollkommen unschädlich. 18) Dem *Microbacterium agile* ist eine grosse Infectionsfähigkeit eigen, dieser Fähigkeit wird es in dem Maasse verlustig, als in der Nährflüssigkeit andere gewöhnliche Bakterien überhand nehmen. Die auftretenden Symptome sind einer milderen septischen Infection ähnlich. 19) Aus dem atmosphärischen Staub gezüchtete Dermobakterien und ihre Sporen erzeugten bei den angestellten Einimpfungen sehr heftige Infectionen, welche nach einigen Tagen mit dem Tode endigten. Das Hauptsymptom ist ein rascher Temperaturabfall, 0,5 C.C. vom frischen Blute des gefallen Thieres tödten binnen

drei Tagen unter ähnlichen Erscheinungen. In den parenchymatösen Organen der gefallenen Thiere waren an der Wand der Blutgefäße Micrococcen zu finden, welche stellenweise auch die Capillaren ausfüllten. 20) Dieselben Bacterien sind viel weniger infectiös, wenn sie sich in Gesellschaft anderer Bacterien entwickeln. 21) In der Atmosphäre sind zu verschiedenen Zeiten verschiedene Bacterienformen enthalten, die meisten von ihnen entwickeln sich in der Hausenblaselösung und in ihrer Infectiousfähigkeit, wenn sie dem thierischen Organismus eingeimpft werden. (*Aus des Verfassers Werke: Hygienische Untersuchungen über Luft, Boden und Wasser. 1. Abth. Die Luft. Braunschweig 1881. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XXII. pag. 487.*) C. Sch.

**Anda-Assu-Oel** kommt von *Johannesia princeps* Vell. (*Anda Gomesii* Juss. *Anda Brasiliensis* Radd.) einer baumartigen brasilischen Euphorbiacee, und wird durch Pressen der ovalen, etwas zusammengedrückten, milde schmeckenden Samenkerne gewonnen, deren sich 2 — 3 von der Grösse einer Pflaume in der Frucht befinden. Es ist schwachgelb, geruchlos und besitzt einen anfangs etwas nauseosen, dann süssen Geschmack und trocknet an der Luft leicht aus. Es löst sich in Aether, Terpenthinöl und Benzin, erstarrt bei 8° C. und hat bei 18° C. ein spec. Gew. = 0,9176. Die arzneiliche Wirkung des Oeles ist der des Ricinusöls ähnlich, aber man bedarf davon eine geringere Dose. Eine aus 2 — 3 Samenkernen bereitete Emulsion reicht für einen Erwachsenen hin. Das Oel selbst wird zu 40 Tropfen gegeben, soll aber weniger wirksam sein, wie die aus den Samen bereitete Emulsion.

Die Fruchtschale ist adstringirend und wird, geröstet, gegen Diarrhöe angewendet.

Mit Salzsäure schwach angesäuertes Wasser färbt sich bei Digestion mit den Samen dunkelroth. Die Flüssigkeit giebt mit Ammon einen copiosen Niederschlag, der, nach dem Waschen mit Wasser und Alkohol getrocknet, ein hellrothes Pulver darstellt. Es ist alkaloidischer Natur und lässt sich durch Kohle entfärben. Sonderbarerweise soll es in Aether, Chloroform, Benzin und Schwefelkohlenstoff unlöslich, in Wasser und Alkohol schwer löslich sein. Die Angaben über die Wirksamkeit dieses Körpers widersprechen sich. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 593. p. 380.*) Wp.

**Thevetia nereifolia.** — Dieser zu den Apocynen gehörige Strauch ist in Westindien einheimisch, hat sich aber nach Ostindien verbreitet, wo man ihn „gelben“ oder Exil-Oleander nennt und seiner schönen gelben Blüthen wegen als Zierpflanze benutzt. Die Samenkerne der Frucht enthalten nach Warden ein scharf narkotisches fettes Oel und einen giftig wirkenden Körper, das

sogenannte Thevetin, welcher eben auch das Oel gefährlich macht. Das Thevetin lässt sich aus den durch Pressen vom Oel befreiten Samen durch Alkohol ausziehen und scheidet sich grösstentheils durch Verdunsten des Alkohols ab. Die braune saure Mutterlauge enthält nun ausser Anderem einen Körper, der sich mit Salzsäure und Schwefelsäure blau färbt und davon den Namen Pseudoindican erhalten hat. Er verhält sich wie ein Glucosid. Im reinen Zustande ist er noch nicht dargestellt. Warden's Verfahren ist dieses: Die oben erwähnte Mutterlauge wird mit Chloroform geschüttelt, welches etwas Thevetin und Extractivstoffe aufnimmt. Dannach neutralisirt man mit kohlensaurem Natron und schüttelt mit Aether, welcher Fett aufnimmt. Jetzt fällt man mit Bleiessig in schwachem Ueberschuss, filtrirt den Niederschlag ab, fügt zu dem Filtrat Gerbsäure zur Fällung des Bleies, dessen letzter Rest durch Schwefelwasserstoff entfernt wird. Das Filtrat, im Wasserbade zur Trockne gebracht, giebt einen bernsteingelben Rückstand, welcher das so weit möglich gereinigte Pseudoindican darstellt. Es löst sich leicht in Wasser, Aethyl-, Methyl- und Amyl-Alkohol zu neutral reagirenden Flüssigkeiten. Der Geschmack ist unangenehm, nicht sauer und nicht bitter. Die wässrige Lösung färbt sich mit Salzsäure sofort dunkelblau, verdünnte Säure ruft die Färbung erst beim Kochen hervor, zugleich scheiden sich dann blaue Flocken ab. Die davon abfiltrirte farblose Flüssigkeit giebt mit Fehling'scher Lösung deutlich Glucose zu erkennen. Schwefelsäure färbt eine verdünnte Lösung des Pseudoindicans erst gelb, dann grün, zuletzt blau unter Abscheidung blauer Flocken, beim Erhitzen wird die Flüssigkeit kirschroth. Salpetersäure giebt unter Entwicklung salpetriger Dämpfe eine dunkelgelbe Flüssigkeit.

Das durch Einwirkung der Säuren auf das Pseudoindican entstandene Thevetinblau ist im trocknen Zustande ein fast schwarzes, amorphes, in Wasser unlösliches Pulver, das, in concentrirter Schwefelsäure löslich, beim Verdünnen in blauen Flocken sich abscheidet. Concentrirte Salzsäure giebt damit eine bläulich grüne Lösung, in der sich beim Erhitzen ein blauer Niederschlag bildet. Eisessig löst das Thevetinblau gleichfalls, wie auch Kali- und Natron-Lauge und Ammoniak. Die Lösungen sind röthlichbraun und scheiden beim Neutralisiren mit Säuren wieder blaue Flocken ab. Absoluter und verdünnter Alkohol lösen das Thevetinblau, auch Methyl- und Amyl-Alkohol und Benzol wirken schwach lösend, Aether, Chloroform, Terpenthinöl, Schwefelkohlenstoff selbst in der Hitze nicht. Reducirende Körper zeigen keine Wirkung, oxydirende dagegen zerstören sofort die blaue Farbe. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 595. p. 417.*) Wp.

De Vrij macht zu Obigem die Bemerkung, dass das fette Oel der Thevetia-Samen nicht scharf, sondern ganz milde sei und

aus Triolein, Tripalmitin und Tristearin bestehe. — Auch die Rinde des Strauchs enthält das giftige Glucosid Thevetin, das jedoch schwer zu reinigen ist. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 597. pag. 457.*) Wp.

**Porphyroxin** ist nach Kanny Soll Dey ein nie fehlender Bestandtheil des indischen Opiums, so dass der Gerichtschemiker, wenn er es bei einer Untersuchung an seiner eigenthümlichen Reaction mit verdünnter Salzsäure, der Entwicklung einer rothen Farbe erkannt, unfehlbar auf indisches Opium schliessen darf. Die Menge desselben steht nach dem Verfasser stets im Verhältniss zu der des Morphins und der Meconsäure und kann nach der Intensität der Farbenentwicklung mit Salzsäure ermessen werden. Türkisches oder Smyrnaer Opium enthält kein Porphyroxin. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 594. pag. 397.*) Wp.

**Pilocarpin.** — Christensen bekam mehrere Proben von Pilocarpin und Pilocarpinsalzen zur Untersuchung, weil sie eine ziemlich verschiedene Wirkung gezeigt hatte. Die chemische Prüfung zeigte keinen wesentlichen Unterschied, aber die physiologischen Versuche an Fröschen gaben verschiedene Resultate, insofern sich bei einigen Proben mehr die Wirkung von Jaborin oder Atropin, bei andern mehr die des Pilocarpins oder Nicotins manifestirten. Chr. vermuthet, dass die Darstellungsmethode einen Einfluss auf die Beschaffenheit des Alkaloids übe, so dass dadurch Mischungen zweier isomerischen oder homologen Basen erzeugt werden. Er selbst fand, dass Pilocarpin durch die Einwirkung von kohlensaurem Natron theilweise in eine Säure verwandelt wird. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 594. p. 400.*) Wp.

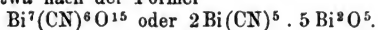
**Prüfung des Lakritzens auf Gummi.** — Ein aus Süssholz durch Ausziehen mit kaltem oder kochendem Wasser bereitetes und in Stangen ausgerolltes Extract hält sich nach Madsen nicht lange trocken und hat auch ein wenig elegantes Aussehen. Besser ist es in dieser Beziehung mit dem durch Dampf hergestellten Extract, welches härter bleibt und glänzender ist. Aber um dies zu erreichen, wird in den Fabriken auch absichtlich Gummi zugesetzt. Madsen hat eine Methode angegeben, den Gummigehalt des Lakritzens, sei es des aus der Wurzel selbst mit ausgezogenen oder des absichtlich hinzugefügten, zu bestimmen. Sie besteht in Folgendem: Das Lakritzen wird mit kaltem Wasser im Verhältniss von 10 : 300 ausgezogen, der Auszug auf 100 abgedampft, mit Alkohol von 0,830 gefällt und der Niederschlag damit gewaschen, bis der Alkohol sich nicht mehr färbt. Damit wird aller

vorhandene Zucker entfernt. Dann löst man den Niederschlag in Wasser und fällt mit einer Lösung von Kupfervitriol unter Zusatz von kohlensaurem Natron im Ueberschuss. Dieser Niederschlag enthält das Gummi an Kupferoxyd gebunden und Kupferoxydhydrat, zugleich aber auch Albuminate, welche durch Waschen mit schwacher Sodalösung entfernt werden. Dann wird der Niederschlag auf dem Filter in Salzsäure gelöst und die Lösung mit Alkohol versetzt, welcher das Gummi in weissen Klumpen ausfällt.

Bei der Prüfung verschiedener Handelssorten von Lakritzen, alle mit der Marke Baracco, und einem selbst bereiteten Süssholz-extract ergab sich ein so bedeutender Unterschied des Gummigehalts zwischen jenen und diesem, dass man an dem absichtlichen Gummizusatz nicht zweifeln konnte.

Die mikroskopische Untersuchung zeigt in dem ungelösten Rückstande des Lakritzens ausser Zellenresten stets Stärkekörner. In den obigen Proben waren es theilweise ungestaltige, die aus der Süssholzwurzel selbst herrührten, theilweise aber auch vollkommen ausgebildete und als solche erkennbare Kartoffel- und Weizenstärkekörner. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 594. p. 405 ff.*) Wp.

**Cyankalium und salpetersaures Wismuth** geben einen röthlichbraunen Niederschlag, der nach Bödeker der Formel  $\text{Bi}^2\text{O}^5 \cdot 2\text{H}^2\text{O}$  entspricht. Nach Meier ist diese Formel nicht richtig, vielmehr ist das Product der Reaction ein Oxycyanid des Wismuths, etwa nach der Formel



Mit heisser Salpetersäure oder Schwefelsäure giebt die Verbindung dunkelrothe Lösungen. Heisse concentrirte Kalilauge giebt damit ein Wismuthoxyd von der Zusammensetzung  $\text{Bi}^4\text{O}^7$ . Dasselbe ist krystallinisch, schwer, dunkelgrau, unveränderlich durch Luft und Licht, und giebt mit heisser Salpetersäure eine purpurrothe Lösung. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 594. p. 411.*)

Wp.

**Salicylsäure-Camphor.** — Erhitzt man ein Gemisch von 84 Thln. Camphor mit 65 Thln. Salicylsäure im Wasserbade, so erhält man alsbald eine klare Flüssigkeit von dicklicher Consistenz, welche beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse erstarrt, die beim Reiben mit einem Pistill salbenartig wird. Das Präparat schmeckt stechend bitterlich, an Peffermünze erinnernd, löst sich in Wasser, Glycerin, fetten und flüchtigen Oelen. Auf nassem Wege erhält man dieselbe Verbindung durch Auflösen des Camphors in heissem Benzin, Zusatz der Salicylsäure und Filtration der heissen Flüssigkeit. Beim Erkalten scheidet sie sich aus.

Dieses Präparat soll als Salbe bei Lupus nützliche Anwendung finden. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 596. p. 438.*) Wp.

**Opiumrauchen und Opiumessen.** — Zum Zweck des Rauchens bereitet man in China verschiedene Opiumextracte. Die erste Qualität ist ein sorgfältig aus Patna-Opium dargestelltes Extract, das etwa 5,36 Proc. Morphin enthält. Bei der Bereitung der zweiten Qualität wird auch persisches Opium mit verwendet. Morphingehalt 7,3 Proc. Die dritte „geringere Sorte“ wird aus Opiumrückständen gemacht, Morphingehalt 6,28 Proc. Die 4. endlich stellt man aus dem in den Pfeifen verbliebenen, nicht völlig verbrannten Opium dar, welches herausgekratzt wird, Morphingehalt 4,70 Proc. Der Rückstand von der Extractbereitung heisst Nai Chai. McCallum meint, dass die Temperatur, bei welcher Opium geraucht wird, weit über den Zersetzungspunkt des Morphins hinausgehe. Er behauptet, das Rauchen sei längst nicht so gesundheitsgefährlich, wie gewöhnlich angenommen wird und stützt sich dabei auf die eigene Erfahrung. Jedenfalls sei das Opiumessen bei weitem gefährlicher. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 596. p. 446.*) Wp.

**Neue Farbenreactionen des Morphins, Codeïns und Atropins.** — Rührt man nach Vitali eine kleine Menge Morphin mit sehr wenig arsensaurem Natron und conc. Schwefelsäure zusammen, so entsteht eine bläulich rothe oder violette Färbung, die beim Erwärmen von Dunkelgrün durch schmutzig Grünblau in Hellgrün übergeht. a) Fügt man jetzt Wasser hinzu, so erzeugt der erste Tropfen ein helles Weinroth, weiterer Zusatz ein prächtiges Violett. Wenn der Flüssigkeit a) Essigsäure zugefügt wird, so wird die Farbe weinroth und setzt man jetzt Ammoniak zu, ohne jedoch vollkommen zu neutralisiren, so entwickelt sich ein schönes Blau, bei Uebersättigung mit Ammoniak aber ein tiefes Grün. Ebenso wird die durch Wasser blau und durch Alkohol violett gemachte Flüssigkeit mit Ammoniak grün. Der gefärbte Körper ist in der Flüssigkeit flockig suspendirt.

Morphin, mit Schwefelsäure ohne arsensaures Natron erhitzt, wird erst dunkelroth, dann dunkelgrün. Mit Wasser, Alkohol, Essigsäure und Ammoniak traten dieselben Farbenreactionen ein, wie oben, nur sind die Farben weniger lebhaft.

Eine Lösung von Morphin in conc. Schwefelsäure mit einem Tropfen Schwefelnatriumlösung versetzt und vorsichtig erhitzt, färbt sich fleischfarben, dann violett, dunkel und endlich schmutzig grün. Ein wenig Morphin mit 2 Tropfen zweiprocentiger Lösung von chloresurem Kali in conc. Schwefelsäure versetzt, färbt sich beim Umrühren erst grünlich und dann blau bis violett. Noch ein

Tropfen macht das Grün intensiver, dann entsteht Blau. Mit noch mehr chlorsaurem Kali erhält man eine gelbliche Farbe.

Codein verhält sich im Ganzen wie Morphin, nur mit dem Unterschiede, dass die Lösung in conc. Schwefelsäure mit arsen-saurem Natron beim Erhitzen nicht schmutzig grün, sondern lebhaft violett wird.

Ein Körnchen Atropin oder Atropinsalz, mit ein Paar Tropfen der Lösung von chlorsaurem Kali in Schwefelsäure befeuchtet, wird grünlich blau und bei gelindem Umschwenken der Flüssigkeit sieht man grünlich blaue Streifen von demselben ausgehen. Zuletzt wird die Flüssigkeit blassgrün. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 597. p. 459.*) Wp.

**Die Früchte von *Omphalocarpum procera*** enthalten nach Naylor u. A. einen kautschuk- oder guttaperchaähnlichen Körper, der durch Benzol aus dem Pericarp ausziehbar ist, ferner eine dem Fluavil von Payen sich nähernde harzartige, gleichfalls durch Benzol aus dem Pericarp extrahirbare Substanz. Alkohol nimmt nach der Behandlung des Pericarps mit Benzol ein dem Saponin oder Monesin ähnliches Glucosid, einen neutralen, kristallisirbaren Körper (*Omphalocarpin*) Wachs, einen bitteren Farbstoff, eine organische Säure, vermuthlich Aepfelsäure, und Glucose auf. Die Samen enthalten ein mildes fettes Oel. Thein, welches man in dem Pericarp vermuthete, liess sich nicht auffinden und wurde dadurch die Frage, ob *Omphalocarpum* zu den Ternströmiaceae oder zu den Lupotaceae gehöre, zu Gunsten der letzteren Familie entschieden. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 598. p. 479.*) Wp.

**Boraxsalbe.** — Die gewöhnlich mit Schweinefett bereitete Salbe lässt oft zu wünschen übrig wegen der ungenügenden Vertheilung der Borsäure, wodurch die Haut gereizt wird. Thin empfiehlt deshalb eine Lösung der Säure in Glycerin, mit einem Cerat aus Wachs und Mandelöl gemischt, anzuwenden.

Nach Molendokaw ist die Borsäure nicht ungefährlich. Er berichtet von zwei Todesfällen, die durch äusserliche Application derselben verursacht waren. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 601. p. 540.*) Wp.

**Neue Chinaalkaloide.** — Die Zahl der Chinaalkaloide ist im Laufe des Jahres wieder um einige vermehrt. In einer China-rinde, die unter dem Namen *China cuprea* aus der Provinz Santander, Columbia, in grossen Massen jetzt eingeführt wird und die man früher als gänzlich unbrauchbar verwarf, haben Paul und Cownley, dann Whiffen und Howard unabhängig von einander ein Alkaloid entdeckt, welches sich vom Chinin nur durch seine geringe



Löslichkeit in Aether unterscheidet. Weder die Species noch kaum das Genus des Baumes, von dem die Rinde stammt, ist mit Sicherheit bekannt. Auch scheinen mehrere Varietäten davon im Handel zu sein.

In einer derselben hat Hesse Aricin und Cusconin, etwas Cinchonin und ein davon in wesentlichen Punkten abweichendes Alkaloid gefunden. Arnaud hat aus einer verwandten Rinde ein Alkaloid gewonnen, das er Cinchonamin nennt und das nach Hesse dem Aricin sehr nahe steht. Endlich hat Hesse in der Mutterlange des schwefelsauren Homocinchonidins eine Base entdeckt, der er den Namen Cinchonidin gegeben. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 602. pag. 565.*)

Es ist die Vermuthung ausgesprochen, dass das neue Alkaloid der China cuprea nur eine Verbindung von Chinin und Chinidin sei. Aber in diesem Falle würde durch die Verbindung die Fähigkeit des einen Alkaloids, nur spärliche ein Hydriodidat zu liefern, aufgehoben sein. Ebenso sollte man denken, dass zwei Alkaloide, von denen das eine rechts, das andere links drehend ist, durch die Verbindung einen in keiner Richtung drehenden, nicht aber einen in einer Richtung noch stärker drehenden Körper geben würden. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 503. p. 592.*)  
Wp.

**Gelsemium.** — Dr. Seymour berichtet von einem Todesfalle, der auf den Genuss einer halben Unze Fluidextract von *G. sempervirens* erfolgte. Branntwein, Injection von Atropin und kohlen-saurem Ammoniak, Einathmen von Amylnitrit, Elektrizität konnten den Patienten nur auf kurze Zeit wieder etwas zu sich selbst bringen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 605. pag. 622.*)  
Wp.

**Amylnitrit** wird bei Vergiftungen mit Aconitin als Gegengift empfohlen. Auch Tinctura nucis vomicae soll gute Dienste thun. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 605. p. 623.*)  
Wp.

**Die Beeren** des Epheus und zwar die Samen, nicht der fleischige Theil der Frucht sind giftig. In Glasnevin fand ein kleines Mädchen durch den Genuss derselben seinen Tod. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 605. p. 623.*)  
Wp.

## C. Bücherschau.

---

Standpunkt und Fortschritt der Wissenschaft in der Mykologie von S. Schlitzberger. Berlin, Adolf Stubenrauch, 1881. 80 S. in 8.

„Es ist gewiss ein erhebendes Gefühl“, sagt Verf. in seinem Vorwort, „zu sehen, wie sich aus den kindischen Ansichten, aus Irrthum und Aberglauben nach und nach das klare, sichere und gereifte Mannesurtheil gebildet, zu beobachten, wie das zusammengetragene rohe Material an dem forschenden und prüfenden Geiste des Gelehrten sich geglättet und zu einem festen Bau ineinander gefügt hat und wie an dessen Vollendung fort und fort Meister und Lehrlinge arbeiten.“

In dieser vorzüglichen Abhandlung sucht nun Verf., an der Hand der Litteratur, einen Theil des grossartigen Bauwerks in scharfen Linien zu zeichnen, indem er, zu den ältesten Zeiten zurückgreifend, vom Zeitalter des Aristoteles bis auf die Koryphäen unserer Tage, die Anschauungen, Beobachtungen und Urtheile über die Natur der Pilze uns enthüllt. Eine hochinteressante Schrift, auf deren Lectüre wir die Leser des Archivs mit vollem Rechte aufmerksam machen zu müssen glauben.

A. Geheeb.

---

Die Moose Deutschlands. Anleitung zur Kenntniss und Bestimmung der in Deutschland vorkommenden Laubmoose. Bearbeitet von P. Sydow. Berlin, Adolf Stubenrauch, 1881. XVI. und 185 S. in 8.

Ein neues Buch über Deutschlands Moose, in deutscher Sprache geschrieben, darf gewiss von den zahlreichen, auch unter uns Pharmaceuten immer reichlich vertretenen Moosfreunden mit Freudigkeit begrüsst werden. Denn seit dem Erscheinen von Milde's unvergänglicher „Bryologia Silesiaca“, also seit 12 Jahren, ist ein solches Buch nicht publicirt worden. Wenn das vorliegende dem Milde'schen Werke auch nicht gleich zu stellen ist, so dürfte es, unseres Erachtens, doch als ein wohl gelungenes Opus anzusehen sein, gewiss geeignet, dem Studium dieser reizenden kleinen Welt der Moose immer mehr Anhänger zuzuführen.

Verf. hat durchweg die analytische Methode gewählt, wie sie z. B. Currie, Willkomm, Leunis, Lackowitz, Wünsche u. A. zur Bestimmung der Phanerogamen angewendet haben.

In der Einleitung entwirft Verf. auf 16 Seiten (vielleicht in etwas zu engem Rahmen) ein klares Bild von der Morphologie der Moospflanze, an welches sich eine Uebersicht der Familien und Gattungen, nach Schimper's System, anreicht. Endlich werden, nach analytischer Methode, die einzelnen Familien characterisirt.

Auf den folgenden 164 Seiten werden die Arten beschrieben, in möglichst kurzen, aber scharfen Diagnosen, mit Hinzufügung der bekannteren Synonyme. Nomenclatur und systematische Anordnung giebt Verf. nach W. Ph. Schimper's Synopsis, ed. II. Es liegen daher alle Vorzüge, wie auch die Fehler

des Buches lediglich auf Schimper's Seite. So wird, um von letzteren beispielsweise zwei aufzuführen, die Gattung *Leucodon* mit einfachem Peristom beschrieben, während dasselbe, wie uns Karl Müller bereits vor 6 Jahren gezeigt hat, in der That ein doppeltes ist, wenn auch das innere Peristom nur unvollständig entwickelt ist. Und der Schimper'sche *Anisodon Bertrami* ist nur eine Varietät des längst bekannten nordamerikanischen *Clasmatodon parvulus*!

Dass Verf. jedoch eifrig bestrebt war, alle auch vor dem Erscheinen von Schimper's II. Auflage der Synopsis erschienene bryologische Litteratur sorgfältig zu benutzen, — was Schimper leider nicht immer gethan hat —, geht aus dem Buche zu unser Freude hervor. Arten, wie z. B. *Fontinalis androgyna* Ruthe oder *Pottia crinita* Wils. (letztere, wenn auch steril, fürs deutsche Reich zuerst von Ref. nachgewiesen), beide von Schimper ignorirt, sollten doch nicht der Vergessenheit anheim fallen. Recht lobenswerth ist es auch, dass Verf. die zweifelhafte Gattung „*Geheebia*“ wieder cassirt und unter ihrem früheren Namen, *Grimmia gigantea* Schimp., beschrieben hat. Schliesslich müssen wir 5 Arten als Bürger der deutschen Moosflora noch aufzählen, die Verf. aufzunehmen vergessen hat: *Barbula cuneifolia* Dicks (Stromberg am Hunsrück, in zahlreichen Fruchtexemplaren!), *Barbula commutata* Jur. = *Trichostomum undatum* Schpr. Syn. II. (Westfalen), *Orthotrichum Rogeri* Brid. (Elsass), *Bryum gemmiparum* De Not. (Eisenach und St. Goar, steril) und *Fontinalis dalecarlica* Br. et Sch. (Ost-Preussen).

Ein vollständiges, auch die Synonyme umfassendes Register beschliesst das Buch, welches allen deutschen Moosfreunden warm empfohlen sei. Auch der billige Preis desselben (2 Mark) dürfte ihm die weiteste Verbreitung zusichern.

A. Geheeb.

Encyklopaedie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. G. Jäger etc. Erste Abtheilung, 25. Lieferung. Enthält: Handwörterbuch der Zoologie, Anthropologie und Ethnologie. Siebente Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1881. 128 S. gr. 8.

Langsam, wie dies in der Natur der Sache liegt, schreitet das grosse Werk fort, dessen 7. Lieferung seines Handbuchs der Zoologie etc. von „*Ctenosaura*“ bis „*Distoma*“ reicht.

Der reiche Inhalt wird stellenweise durch gut ausgeführte Abbildungen erläutert, z. B. schmücken solche die Abhandlungen über *Cypraea* (Porzellanschnecke), *Cysticerens* (Finne) etc.

A. Geheeb.

Deutsche Flora. Pharmaceutisch-medicinische Botanik. Ein Grundriss der systematischen Botanik zum Selbststudium für Aerzte, Apotheker und Botaniker von H. Karsten, Dr. der Phil. u. Med., Prof. d. Bot. Mit gegen 700 Holzschnittabbildungen. Berlin, C., 1882, J. M. Spaeth. Sechste Lieferung. 96 S. gr. 8. Preis 1 M. 50 Pf.

Nach einer längeren Pause, durch den Wechsel der Druckerei hervorgerufen, ist jetzt die 6. Lieferung dieses bedeutungsvollen Werkes erschienen. Dieselbe reicht von „*Portulacaceae*“ bis „*Aurantieae*“ und behandelt z. B. die artenreichen, auch pharmaceutisch wichtigen Familien der *Caryophylleae*, *Ranunculaceae* und *Euphorbiaceae*.

Von rein exotischen Pflanzenfamilien werden folgende mehr oder weniger ausführlich beschrieben: Nelumboneae, Magnoliaceae, Platanaceae, Myristicaceae, Menispermaceae, Coriariaceae, Erythroxyleae, Krameriaceae, Tropaeoleae, Büttneriaceae, Ternstroemiaceae, Meliaceae, Aurantieae.

Wie alle vorhergehenden Lieferungen, zeichnet sich auch diese neue durch mustergültige Darstellung in Wort und Bild aus. Mit Ungeduld sehen wir der Vollendung dieses Werkes entgegen, welches einer jeden pharmaceutischen Bibliothek zu dauernder Zierde gereichen wird. *A. Geheeb.*

**Chemisch-technische Analyse.** Handbuch der analytischen Untersuchungen zur Beaufsichtigung des chemischen Grossbetriebes. Unter Mitwirkung von L. Aubry, W. Avenarius, C. Deite, M. Delbrück, L. Drehschmidt, C. Engler, R. Gnehm, C. Heinzerling, A. Hilger, A. Jena, A. Ledebur, C. Lintner, S. Marasse, W. Michaelis, F. Muck, M. Müller, J. Philipp, C. Rudolph, H. Schwarz, P. Wagner, A. Weinhold, H. Zwick, herausgegeben von Dr. Jul. Post, Professor an der Universität zu Göttingen. Mit 184 in den Text eingedruckten Holzschnitten. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedr. Vieweg u. Sohn. 1882.

Das vorliegende Werk verdankt seine Entstehung dem Wunsche, eine durchaus zuverlässige Zusammenstellung der im chemischen Fabrikbetriebe gebräuchlichen Untersuchungsmethoden zu geben, die ja naturgemäss von den für rein wissenschaftliche Zwecke berechneten mehrfach differiren.

Sollte aber ein derartiges Werk den berechtigten Ansprüchen genügen, so konnte es unmöglich von einem Einzelnen verfasst werden, es mussten vielmehr die einzelnen Kapitel von speciellen Fachmännern bearbeitet werden. Diesen Gedanken hat Prof. Post glücklich erfaast und die 21 Abtheilungen seines Werkes sämmtlich an rühmlichst bekannte Mitarbeiter vergeben. Diese Abtheilungen sind folgende: Wasser; Untersuchung der Brennstoffe auf ihre Bestandtheile; Ermittlung des Heizwerthes der Brennstoffe; Pyrometrie, Leuchtgas; die festen und flüssigen Kohlenwasserstoffe des Mineralreichs; Metalle; anorganische Säuren, Alkalisalze, Chlorkalk; Handelsdünger; Explosiv- und Zündstoffe; Kalk, Cement, Gyps; Fette; Stärke, Zucker und Gährungsgewerbe; Bier; Spiritus; Essig, Essigsäure, Acetate und Holzgeist; Leder und Leim; Metallsalze; Farbstoffe und zugehörige Industrien; Thonwaren; Glas.

Diese Aufeinanderfolge der einzelnen Artikel scheint eine ziemlich willkürliche zu sein; ein dem Werke vorgesetztes Inhaltsverzeichniss befolgt dieselbe Anordnung, indem sie sowohl die 21 Kapitel, wie auch die vielfach gegliederten Unterabtheilungen derselben nach der Seitennummer aufführt. Die beiden grössten Abschnitte — Metalle und Fette — umfassen nicht weniger als 230 und resp. 200 Seiten.

Vertrautheit mit der Ausführung von chemischen Analysen wird vorausgesetzt, wie das selbstverständlich ist bei einem Werke, welches eine Ergänzung zu den Lehrbüchern der allgemeinen Analyse bilden soll. Im allgemeinen beginnt jedes Kapitel mit einer als „Uebersicht“ bezeichneten orientirenden Einleitung und behandelt sodann die betreffende Industrie nach den drei Haupttheilen: „Rohstoff“, „Betrieb“, „Erzeugniss.“ Specifisch ausserdeutsche Industrien z. B. die Verarbeitung von Kelp wurden unberücksichtigt gelassen; zur Bezeichnung der chemischen Verbindungen wurde die zur Zeit gebräuchlichste Ausdrucksweise gewählt, beispielsweise wird  $\text{CO} \cdot \text{ONa} \cdot \text{OH}$  nicht Natriumbicarbonat, sondern Mononatriumcarbonat genannt u. s. w.

Dass die einzelnen Artikel vorzüglich behandelt sind und die Auswahl der Untersuchungsmethoden eine ausgezeichnete ist, braucht wohl kaum betont zu werden, da, wie bereits oben erwähnt, jedes einzelne Kapitel seine Bearbeitung durch einen angesehenen Fachmann gefunden hat.

Zur schnellen Orientirung ist ein ausführliches alphabetisches Register dem ca. 1000 Seiten gr. 8 starken Werke angehängt.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

## Rechentafeln zur quantitativen chemischen Analyse.

Herausgegeben von B. Kohlmann u. Dr. F. Frerichs. Leipzig, Joh. Ambr. Barth, 1882.

Ein schönes Stück Arbeit steckt in diesen Rechentafeln, welche ermöglichen, für jede von Milligramm zu Milligramm steigende, zwischen 0,001 und 1,000 liegende Gewichtsmenge der am häufigsten vorkommenden Verbindungen das Gewicht der darin enthaltenen Bestandtheile direct abzulesen und zwar bis zur fünften Decimalstelle. Die Benutzung der Tabellen erklärt sich durch den beigefügten Schlüssel, welcher 90 „Gesucht“ und resp. „Gefunden“ auführt, ganz einfach. Will man beispielsweise wissen, wieviel K in 0,478 gefundenen  $K^2PtCl^6$  sich vorfindet, so geht man in derjenigen Vertikalspalte, welche am Kopfe die Zahl 0,478 trägt, herunter bis zu der Zeile, welche nach dem Schlüssel — im gegebenen Falle No. 47 — zu der Formel K und  $K^2PtCl^6$  gehört, und hier am Kreuzungspunkte findet man die gesuchte Grösse 0,07663.

Für Rechnungen mit mehr als 5 Decimalstellen ist eine Tabelle mit Proportionalzahlen beigegeben, aus denen sich auch die mehr als 5stelligen Zahlen leicht berechnen lassen. Dann folgt eine Tabelle für volumetrische Stickstoffbestimmungen und zum Schluss eine Tabelle der Atomgewichte, welche bei der Berechnung der Rechentafeln zu Grunde gelegt sind.

Das Werk dürfte zweifelsohne sich bald in dem Besitze jedes praktischen Chemikers befinden, da es ihm manche lästige und wenn auch nichts weniger als schwierige, so doch zeitraubende Rechenoperation erspart und in seiner Handhabung äusserst einfach ist.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

## Revue der Fortschritte der Naturwissenschaften. Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrter von der Redaction der „Gaea“ Dr. Hermann J. Klein. Köln und Leipzig. Verlag von Eduard Heinrich Mayer 1882.

So eben ist das zweite Heft des zweiten Bandes der neuen Folge (10. Bd.) ausgegeben, welches den Fortschritten in der Astronomie gewidmet ist und sich bemüht, alle Errungenschaften, welche diese erhabene Wissenschaft in der letzten Zeit zu verzeichnen hatte, möglichst übersichtlich und vollständig wiederzugeben.

Geseke.

Dr. Jehn.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

17. Band, 5. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

### Die Kohlehydrate des *Fucus amylaceus*.

Von Henry G. Greenish in London.

(Schluss.)

#### c) Behandlung mit verdünnter Salzsäure.

Den Rückstand der Drogue nach Behandlung mit kochendem Wasser digerirte ich 24 Stunden mit circa 2 Liter einprocentiger Salzsäure, presste die Flüssigkeit ab und filtrirte. Das Filtrat, welches keine Zuckerreaction lieferte, versetzte ich mit zwei Raumtheilen 80procentigen Alkohol, welcher die Ausscheidung weisser, sich zu eiweissartigen fadenziehenden Massen zusammenballender Flocken bewirkte. Dieser Niederschlag wurde abfiltrirt und zwischen Filtrirpapier gepresst. Die so erhaltene noch feuchte Masse wurde in einem Mörser verrieben und mit einer Mischung von 80 Theilen Alkohol und 20 Theilen concentrirter Salzsäure zu einem dünnen Brei gemischt. Nach 12stündigem Stehen wurde sie abfiltrirt und mit derselben Mischung so lange ausgewaschen, als sich Kalk im Filtrate nachweisen liess. Durch diese Behandlung liess sich viel Kalk und Eisenoxyd entfernen. Schliesslich wusch ich mit Alkohol vollständig aus, presste zwischen Filtrirpapier, trocknete über Schwefelsäure und pulverisirte. Die so gereinigte Substanz enthielt noch viele, hauptsächlich aus Gyps bestehende Asche. Alle Versuche, die Asche vollständig zu entfernen, blieben resultatlos. Nach wiederholtem Auflösen in Wasser mit Hülfe von Salzsäure und Fällung mit Alkohol blieben noch über 5 Procent nach. Durch Dialyse liess sie sich ebensowenig entfernen. Schliesslich macerirte ich 100 g. der Alge während 8 Tagen mit grossen Mengen Wasser in der Hoffnung, den Gyps auf diese Weise aufzu-

lösen. Nach dieser Methode dargestellt, enthielt die Substanz noch immer 5,4 Proc. Asche.

Wie ich bald zeigen werde, ist diese Substanz mit dem Parabin Reichardt's, welches sich auf ähnliche Weise aus den Runkelrübenpressrückständen darstellen lässt, nicht identisch. Vorläufig schlage ich den Namen Paramylan vor. (Zwei im Schleime des Roggens etc. vorkommende Kohlehydrate hat O'Sullivan neulich  $\alpha$ - und  $\beta$ -amylan benannt. Bei der Invertirung liefern sie Traubenzucker. Journ. Chem. Soc. 1882. p. 24.) Das Paramylan hat folgende Eigenschaften.<sup>1</sup>

Schneeweisses in Wasser zu einer durchsichtigen Gallerte aufquellendes Pulver. Mit verhältnissmässig viel Wasser gekocht, geht eine geringe Menge in Lösung, welche sich im Filtrate durch basisches Bleiacetat nachweisen lässt. Neutrales Bleiacetat, Kupfervitriol, Kalilauge, Salzsäure und Kalkwasser bewirken in der Solution keine Veränderung. Basisches Bleiacetat fällt gelatinös. Die Fehling'sche Lösung fällt bläuliche Flocken, wird aber beim Kochen nicht reducirt. Hat man aber die Lösung vorher mit einer verdünnten Mineralsäure gekocht, so scheidet sich nun Kupferoxydul reichlich aus.

0,2 g. mit 6 C.C. Wasser gekocht, bildete eine dickflüssige Masse, welche beim Erkalten halbfest wurde und sauer reagirte. Zusatz von wenig Salzsäure löste die Masse auf, ohne sie in Zucker überzuführen. Ebenso verhält sich auch Kalilauge.

Ueber Schwefelsäure getrocknet, verlor das Paramylan im Verlaufe von 9 Wochen 8,42 Proc. Feuchtigkeit und hinterliess beim Verbrennen 8,14 Proc. Asche. Da jedoch die Asche keine Spur Kohlensäure enthält (sie besteht fast ausschliesslich aus Gyps), so habe ich ohne Bedenken die Elementaranalyse ausgeführt. 0,3645 g. der feuchten aschenhaltigen Substanz lieferte beim Verbrennen mit Kupferoxyd in Sauerstoffströme:

$$\begin{aligned} \text{H}^2\text{O} &= 0,1955 & \text{H} &= 6,02 \text{ Proc.} \\ \text{CO}^2 &= 0,4993 & \text{C} &= 44,76 \end{aligned}$$

0,3727 g. lieferte:

$$\begin{aligned} \text{H}^2\text{O} &= 0,1958 & \text{H} &= 5,88 \text{ Proc.} \\ \text{CO}^2 &= 0,5110 & \text{C} &= 44,80 \end{aligned}$$

1) Ist die Salzsäure durch Auswaschen nicht vollständig entfernt worden, so wirkt sie ganz allmählich invertirend auf die Substanz ein.

Mittel	$C^6H^{10}O^5$
C = 44,78	44,44
H = 5,95	6,09.

Die Zusammensetzung entspricht also der Formel  $C^6H^{10}O^5$ .

Etwas Paramylan wurde mit zweiprocentiger Schwefelsäure gekocht.

Nach 1 Stunde	enthielt die Flüssigkeit	. . . . .	0,47 Procent Zucker <sup>1</sup>
- 2 Stunden	-	-	0,54 - -
- 3	-	-	0,71 - -
- 5	-	-	0,78 - -
- 6	-	-	0,80 - -

Diese 0,80procentige Zuckerlösung drehte den polarisirten Lichtstrahl  $0,99^\circ$  nach rechts in einer 0,2 M. langen Röhre. Daraus lässt sich berechnen

$$(\alpha)_D = + 61,8^\circ.$$

13 g. Paramylan wurden ebenso mit 300 C. C. zweiprocentiger Schwefelsäure 5 Stunden lang gekocht und nach der schon für die Darstellung des Zuckers angewandten Methode behandelt.

Ein Theil der reinen Zuckerlösung wurde im Polaristrobometer untersucht. Die beobachtete Drehung war  $1,36^\circ$  nach rechts in einer 0,2 M. langen Röhre. Durch Titriren mit Kupferlösung berechnete sich der Zuckergehalt zu 1,06 Procent. Demnach ist das spezifische Drehungsvermögen

$$(\alpha)_D = + 64,1^\circ,$$

was mit der ersten Beobachtung ziemlich gut übereinstimmt.

Der trockne Zucker war sehr hygroskopisch, gelblich gefärbt. Er löste sich leicht in Wasser auf. Die Solution wurde durch neutrales und basisches Bleiacetat getrübt; ammoniakalisches Bleiacetat gab einen voluminösen Niederschlag, der beim Kochen roth wurde. Die Fehling'sche Kupferlösung, Sachsse'sche Quecksilberlösung wurden in der Kälte reducirt. Mit Hefe versetzt gohr die Lösung, obgleich etwas langsam, wobei sich Kohlensäure entwickelte. Dieser Versuch wurde mit demselben Resultat wiederholt.

Ueber Schwefelsäure weiter getrocknet, gab der Zucker noch 0,87 Proc. Feuchtigkeit ab und hinterliess beim Verbrennen 13,08 Proc. Asche; 0,7555 g. = 0,6500 trockne aschenfreie Substanz in 30 C. C.

1) Auf Traubenzucker berechnet.



Wasser aufgelöst drehte den polarisirten Lichtstrahl in einer 0,2 M. langen Röhre  $2,04^{\circ}$  nach rechts. Daraus berechnet sich

$$(\alpha)_D = + 47,0^{\circ},$$

was dem Drehungsvermögen des Traubenzuckers nahe kommt. Diese Zahl ist beträchtlich kleiner als die zuerst gefundene. Die Differenz vermag ich nicht zu erklären.

Das Pararabin Reichardt's lässt sich durch Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure nicht direct in Zucker umwandeln; behandelt man es aber zunächst mit einem Alkali, so wird es dadurch in Metarabin übergeführt und jetzt entsteht beim Kochen mit Säure die nicht gährbare Arabinose. Die Substanz, die ich Paramylan genannt habe, obgleich sie sich auf gleiche Weise wie das Pararabin isoliren lässt, unterscheidet sich von diesem dadurch, dass sie direct in Zucker überführbar ist und zwar in den gährbaren Traubenzucker.

Der Rückstand der Drogue wurde nochmals der Behandlung mit einprocentiger Salzsäure unterworfen. Der Auszug enthielt aber nur wenig Paramylan und wurde nicht weiter verarbeitet.

Als Resultat der Untersuchung des salzsauren Auszuges ergibt sich, dass durch die einprocentige Säure eine in Traubenzucker überführbares Kohlehydrat ausgezogen wird, welches mit dem Pararabin nicht identisch ist.

#### d) Behandlung mit verdünnter Natronlauge.

Den Rückstand der Alge digerirte ich jetzt mit einprocentiger Natronlauge, goss die Flüssigkeit ab, presste den Rückstand und filtrirte die Auszüge. Das fast farblose Filtrat wurde noch alkalisch <sup>1</sup> mit zwei Raumtheilen 95procentigem Alkohol versetzt. Nachdem Absetzen filtrirte ich den geringen Niederschlag ab, löste ihn in wenig Wasser mit Hülfe von etwas Salzsäure und fällte nun nochmal mit drei Raumtheilen absoluten Alkohol. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, ausgewaschen zwischen Papier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet. So stellte die Substanz ein fast weisses, etwas stark aschenhaltiges Pulver dar, welches in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich war, in warmem aber noch

---

1) Weil das Metarabin sich leichter aus alkalischer Lösung fällen lässt, als aus saurer.

leichter. Salzsäure, Kalilauge, neutrales Bleiacetat und Kalkwasser ändern die Lösung nicht. Basisches Bleiacetat fällt gelatinös. Erst nach vorausgegangenem Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure reducirt die Solution alkalische Kupferoxydlösung. Leider stand mir von dieser Substanz nur sehr wenig zur Verfügung und ich musste daher auf die Elementaranalyse, sowie auf die Darstellung des Zuckers verzichten. Ich halte sie übrigens für identisch mit dem Metarabin Scheibler's.<sup>1</sup>

Die Behandlung mit verdünnter Natronlauge wurde wiederholt, doch liess ich diesmal 48 Stunden stehen. Das Filtrat war dunkler gefärbt, enthielt eiweissartige Substanzen neben wenig Metarabin.

e) Behandlung mit starker Natronlauge.

Der Rückstand der Drogue wurde mit einem Liter 10procentiger Natronlauge 48 Stunden stehen gelassen und darauf abgepresst. Der Auszug wurde verdünnt und filtrirt. Er zeigte beim Stehen eine Neigung zu gelatiniren. Er wurde mit Salzsäure fast neutralisirt; der dabei entstehende Niederschlag wurde abfiltrirt und nach dem Abtropfen durch Vertheilung in Wasser und wiederholte Filtration ausgewaschen. Das erste Filtrat enthielt eine stickstoffhaltige Substanz, welche durch Zusatz von einer Säure gefällt wurde, und Metarabin, welches sich aus dem sauren Filtrate durch Alkohol gewinnen liess.

Der gelatinöse Niederschlag wurde mit Hülfe von Kalilauge aufgelöst und der Fällung mit Säure und dem Auswaschen nochmals unterworfen. Darauf wurde er in sehr verdünnter Salzsäure vertheilt, nach einigen Stunden abfiltrirt und ausgewaschen zunächst mit reinem Wasser, darauf mit 80procentigem und schliesslich mit absolutem Alkohol, wozu mehrere Tage und viel Geduld erforderlich waren. Er wurde dann zwischen Filtrirpapier gepresst und über Schwefelsäure getrocknet.

Folgende Eigenschaften besass diese Substanz. Weisses geschmackloses, vollkommen stickstoffreies, amorphes Pulver, welches in kaltem Wasser beträchtlich aufquillt und langsam in Lösung geht. In heissem Wasser löst sie sich leichter auf und bildet eine klare Flüssigkeit, welche, falls sie 2 — 3 Procent der Substanz

---

1) loc. cit.

enthält, beim Erkalten eine etwas opalescirende Gallerte bildet. Eine starke Lösung reagirt nur sehr schwach sauer.

Die kalte wässrige Lösung zeigt auf Zusatz von Salzsäure zunächst keine Veränderung, aber nach einigen Minuten scheidet sich ein gelatinöser durchsichtiger Niederschlag ab, welcher so durchsichtig ist, dass er sich der Beobachtung sehr leicht entzieht. Er löst sich in Kalilauge wieder auf.

Neutrales Bleiacetat und Chlorcalcium verhielten sich ganz ebenso, Alkohol fällt auch durchsichtig und gelatinös. Basisches Bleiacetat fällt sofort dick und gelatinös, Kalilauge verursacht auch beim Stehen keine Veränderung, beim Erwärmen färbt sich jedoch die Flüssigkeit gelb, welche Farbe auf Zusatz von überschüssiger Säure wieder verschwindet. Jodlösung färbt die Solution rein gelb; mit der festen Substanz aber erzeugt verdünnte Jodjodkaliumlösung eine violette Farbe, die auf Zusatz von Schwefelsäure in eine gelbe überging. Ausserdem ist die Substanz linksdrehend, doch war die Opalescenz der Flüssigkeit so gross, dass ich das specifische Drehungsvermögen nicht zu bestimmen im Stande war.

Bringt man etwas Fehling'sche Kupferlösung zum Siedepunkte und setzt man dann einige Tropfen der Solution zu, so wird das Kupferoxydsalz nicht reducirt. Setzt man aber umgekehrt einer kochenden Solution der betreffenden Substanz einen Tropfen der Fehling'schen Lösung zu, so entsteht eine allerdings geringe Reduction.

Kocht man die Substanz mit verdünnter Salzsäure, so wird sie in Zucker umgewandelt und die Flüssigkeit reducirt die Fehling'sche Lösung reichlich.

Eine kleine Menge des so entstehenden Zuckers stellte ich nach der schon angegebenen Methode dar. Er reducirte die Fehling'sche und die Sachsse'sche Solution schon in der Kälte. Mit ammoniakalischem Bleiacetat entstand ein gelatinöser Niederschlag, der beim Kochen ziegelroth wurde. Mit Hefe versetzt gohr die Lösung nicht. Er ist rechts drehend und wird sich möglicherweise bei eingehender Untersuchung als Arabinose ergeben.

Die Eigenschaften dieser durch starke Kalilauge ausgezogenen Substanz stimmen mit denen des Holzgummis (Thomsen's)<sup>1</sup> überein.

---

1) loc. cit.

Thomsen zieht es vor, das Holzgummi durch Fällung der alkalischen Solution mit Alkohol zu gewinnen, da bei der Fällung mit Schwefelsäure das Filtriren sehr langweilig ist. Doch fällt Alkohol auch stickstoffhaltige Substanzen und in der That giebt Thomsen an, dass sein Holzgummi durch eine stickstoffhaltige Substanz verunreinigt war. Wie ich für den *Fucus amylaceus* gezeigt habe, lässt sich dieses vermeiden, wenn man die stark alkalische Flüssigkeit mit einer Säure fast, aber nicht ganz neutralisirt. Dabei blieben die stickstoffhaltigen Substanzen wenigstens zum grössten Theil in Lösung.

Nach Thomsen ist sein Holzgummi in Wasser unlöslich, während das aus *Fucus amylaceus* dargestellte langsam in Lösung ging. Das Holzgummi ist ferner linksdrehend und lässt sich durch Kochen mit einer Säure in einen rechtsdrehenden Zucker umwandeln. Dasselbe Verhalten habe ich auch beim Holzgummi des *Fucus amylaceus* beobachtet.

f) Behandlung mit Salpetersäure und chlorsaurem Kali.

Der Rückstand der Drogue enthält noch Cellulose, welche man durch mehrtägige Behandlung mit chlorsaurem Kali und Salpetersäure, Auswaschen mit Wasser, sehr verdünntem Ammoniak und Alkohol isoliren kann. Sie stimmt in ihren Eigenschaften mit der gewöhnlichen Cellulose überein, ist also in Kupferoxydammoniak leicht löslich, durch Zusatz von Säure wieder fällbar. Bei der Behandlung mit Jod und Schwefelsäure färbt sie sich blau und beim Kochen mit einer Mineralsäure lässt sie sich in Zucker überführen. Mit der von Masing<sup>1</sup> aus verschiedenen Pilzen dargestellten Pilzcellulose hat also dieser Zellstoff keine Aehnlichkeit.

In Bezug auf die Reihenfolge, in welcher ich die verschiedenen Reagentien auf die Drogue habe einwirken lassen, möchte ich bemerken, dass ich es für zweckmässig halte, gleich nach der Behandlung mit kaltem Wasser die Gelose durch Auskochen zu extrahiren, bevor man zum Ausziehen mit verdünnter Säure schreitet. Ich habe nämlich gefunden, dass im letzteren Falle durch Kochen mit Wasser viel weniger isolirt wird und dass das Isolirte nur eine schwache Gallerte bildet. Spuren von der Säure werden von der Drogue hartnäckig zurückgehalten und bewirken beim späteren Aufkochen eine theilweise Umwandlung der Gelose in Zucker.

---

3) loc. cit.

Ausserdem ist der *Fucus* nach Entfernung der Gelose viel leichter zu verarbeiten, weil er seine Quellbarkeit mit Wasser fast vollständig verloren hat.

Starke (10procentige Kalilauge) wirkt nicht zersetzend auf die Gelose ein, denn nach Extraction des Holzgummis (und Metarabin) durch dieses Lösungsmittel, lässt sich die Gelose durch kochendes Wasser scheinbar unverändert isoliren.

Dass es einerlei ist, ob die Behandlung mit verdünnter Säure derjenigen mit verdünntem Alkali vorausgeht oder umgekehrt, davon habe ich mich durch Versuche mit der zweiten Hälfte der schon mit kaltem Wasser extrahirten Drogue überzeugt. Doch halte ich es für zweckmässiger, die genannten Lösungsmittel in der ersten Reihenfolge einwirken zu lassen, denn wird auch etwas Metarabin durch die Mineralsäure in Zucker umgewandelt, so bleibt dieser Zucker doch bei der Fällung mit Alkohol in Lösung. Wird aber andererseits durch die Einwirkung der Natronlauge etwas Pararabin (resp. Paramylan) durch Umwandlung in Metarabin (was nach Reichardt für das Pararabin möglich sein dürfte) in Lösung gebracht, so wird dieses mit dem Metarabin durch Alkohol niedergeschlagen und eine Verunreinigung so herbeigeführt, wenn nicht das Pararabin, wie auch Reichardt angiebt, wirklich in Metarabin übergeführt wird. In der That habe ich im salzsauren Filtrate niemals Zucker nachweisen können.

Bevor ich zur Beschreibung der quantitativen Analyse schreite, erlaube ich mir, die Resultate einiger Versuche anzugeben, welche ich mit dem schon erwähnten Agar-Agar ausgeführt habe.

Die Probe, die ich untersuchte, stimmte mit der Wigger'schen Beschreibung des japanischen\* Agar-Agars überein. Sie stammte aus der Sammlung des pharmaceutischen Institutes zu Dorpat und verdanke ich sie daher der Güte des Herrn Prof. Dragendorff.

Nach allen Angaben wird der Agar-Agar aus verschiedenen Sphärococcusarten bereitet. Er ist schon von Payen, Morin, Porumbaru und Reichardt untersucht worden, doch möchte ich nur auf die Resultate Reichardt's aufmerksam machen.

Reichardt giebt nämlich an:<sup>1</sup>

„Die nähere Untersuchung (des Agar-Agars) führte zu demselben Verhalten wie Pararabin. Durch längeres Kochen mit Was-

---

1) Archiv der Pharmacie. 3. Reihe. IX. S. 107.

ser, leichter bei Zusatz von Säuren, löst sich Agar-Agar auf, kann durch Alkohol sofort gefällt werden u. s. w. Längere Digestion mit Alkali giebt die Arabinsäure Scheibler's und nunmehr die Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auch den leicht krystallisirbaren Zucker Arabinose. Das genannte Verhalten beweist also Pararabin.“

Meine Versuche haben mich aber zu einem anderen Schluss gebracht.

Der von mir untersuchte Agar-Agar giebt an kalte 1 procentige Salzsäure nur eine verhältnissmässig unbedeutende Menge einer durch Alkohol fällbaren Substanz ab, welche auch durch Wasser extrahirt werden kann und beim Kochen mit einer Säure Zucker liefert, was eben beim Pararabin nicht der Fall sein soll. Die Hauptmasse des Agar-Agars löst sich in kalter sogar 10 procentiger Salzsäure nicht auf, wohl aber beim Erwärmen, wie es auch Reichardt angiebt, stets aber unter gleichzeitiger Bildung von Zucker. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure habe ich aus dem Agar-Agar einen mit Hefe versetzten nicht gährbaren Zucker darstellen können, welcher sich möglicherweise bei eingehender Untersuchung als Arabinose erweisen wird. Auch hat Payen<sup>1</sup> bei seiner Untersuchung des Agar-Agars gefunden, dass er an kalte 1 procentige Salzsäure nur wenig abgiebt.

Ebensowenig stimmen die Eigenschaften der von mir aus dem *Sphärococcus lichenoides* dargestellten gallertbildenden Substanz mit denjenigen des Pararabins überein. Nach diesen Versuchen enthält der Agar-Agar keine in ihren Eigenschaften mit dem Pararabin übereinstimmende Substanz.

### Quantitative Untersuchung.

Die folgenden Versuche wurden ausgeführt, um eine Einsicht in die quantitative Zusammensetzung der Drogue zu gewinnen.

#### I. Feuchtigkeit und Asche.

0,8510 g. verlor beim Trocknen bei 110° C. 0,1283 g. Feuchtigkeit = 15,07 Proc. und hinterliess beim Verbrennen 0,0872 g. Asche = 10,24 Proc.

---

1) loc. cit.

## II. In kaltem Wasser lösliche Substanzen.

5 g. wurden 48 Stunden lang mit 100 C.C. Wasser stehen gelassen<sup>1</sup> und darauf abfiltrirt.

10 C.C. des Filtrates hinterliessen beim Trocknen einen Rückstand, der 0,0135 g. organische Substanzen enthielt = 2,70 Proc.

Auf Zusatz von drei Raumtheilen absoluten Alkohol trübte sich das Filtrat etwas, aber die so gefällten Substanzen konnten nicht quantitativ bestimmt werden.

10 C.C. wurden mit basischem Bleiacetat gefällt. Der Niederschlag wurde gesammelt, mit Wasser ausgewaschen und getrocknet (bei 110° C.) Er wog 0,0513 g. und enthielt 0,0410 g. Bleioxyd. Organische Substanz = 0,0103 = 2,06 Proc.

Eine zweite Bestimmung gab 2,20 Proc. Mittel 2,13 Proc. (Schleim und Pflanzensäuren etc.) Die durch basisches Bleiacetat nicht fällbaren Substanzen betragen also 0,57 Proc.

## III. In absolutem Alkohol lösliche Substanzen.

Den Rückstand der Drogue nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen digerirte ich 8 Tage mit 100 C.C. abs. Alkohol. Die dabei gelösten Substanzen betragen nur 0,10 Proc.

## IV. In verdünnter Natronlauge lösliche Substanzen (Metarabin etc.).

Den Rückstand der Alge nach dem Auswaschen mit Alkohol und Trocknen digerirte ich 48 Stunden mit 500 C.C. einer einprocentigen Natronlauge und filtrirte. 100 C.C. des Filtrates säuerte ich mit Essigsäure an, fällte mit drei Raumtheilen absoluten Alkohol und liess 24 Stunden stehen. Der ausgewaschene bei 110° C. getrocknete Niederschlag wog 0,0167 g. und enthielt 0,0035 g. Asche = 0,0132 g. Metarabin = 1,32 Proc.

50 C.C. des Filtrates wurden mit Schwefelsäure genau neutralisirt, zur Trockne eingedampft, gewogen. Nach Abzug der Asche betrug die organische Substanz 0,0212 g. = 4,24 Proc.

Ausser dem Metarabin sind also 3,12 Proc. als sonstige in verdünnter Natronlauge lösliche Substanzen in Rechnung zu bringen.

---

1) Ob bei Zimmertemperatur oder im Eiskeller ausgeführt, bleibt das Resultat des Versuches dasselbe. Nur deshalb ziehe ich eine Maceration im Eiskeller vor, weil beim Auswaschen die eiweissartigen Substanzen sich nicht so leicht zersetzen.

## V. In verdünnter Salzsäure lösliche Substanzen.

Der Rückstand nach der Extraction mit verdünnter Natronlauge wurde ausgewaschen, getrocknet und mit 150° C.C. einprocentiger Salzsäure 48 Stunden stehen gelassen. Das Filtrat enthielt keinen Zucker.

50 C.C. wurden mit 150 C.C. absoluten Alkohol versetzt und der dabei entstandene Niederschlag nach 24 Stunden gesammelt, ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Nach Abzug der Asche wog er 0,1087 g. = 6,52 Proc. Paramylan.

Als ich den Rückstand mit Wasser auswusch, quoll er so stark auf und wurde so gelatinös, dass das Wasser schliesslich gar nicht mehr durchlief. Ich musste deshalb die Versuche wiederholen, und dabei schien es mir zweckmässig, die Drogue mit Wasser auszukochen, bevor ich zur Behandlung mit verdünnter Natronlauge resp. Salzsäure schritt. Spuren sowohl von Alkali wie auch von Säure werden von der Alge so hartnäckig zurückgehalten, dass es nicht gelingt, durch Auswaschen mit reinem Wasser sie vollständig zu entfernen. Namentlich ist dieses nach Behandlung mit Säure der Fall.

## VI. Bestimmung der durch kochendes Wasser gelösten Substanzen (Gelose, Stärkemehl etc.).

Zwei Portionen der Alge von je einem Gramm wurden zunächst mit kaltem Wasser erschöpft und darauf, ohne zu trocknen, in eine tarirte Kochflasche gebracht. Wasser wurde dann aufgegossen, bis der Inhalt des Kölbchens 101 g. betrug, also bis 100 C.C. Wasser zugesetzt worden. Sie wurden dann gekocht, die eine Portion 2 Stunden, die zweite 4 Stunden lang, die Flüssigkeit abfiltrirt und die aufgelösten Substanzen bestimmt.

In No. I. waren aufgelöst worden	39,64 Proc.
- - II. - - - -	40,14 -
Mittel	39,87 -

Demnach genügt zweistündiges Kochen mit Wasser, um die Drogue vollständig zu erschöpfen. 10 g. der Alge wurden ebenso wie No. I. behandelt; der unlösliche Rückstand wurde abfiltrirt, mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet und zur weiteren Behandlung mit verdünnter Natronlauge und verdünnter Salzsäure aufbewahrt.



Die durch Kochen mit Wasser entfernten Substanzen bestehen meistens aus Gelose neben etwas Stärke, Farbstoff, und wie ich bald zeigen werde, auch etwas Metarabin. Beim Arbeiten im Grossen erhielt ich als Ausbeute an Gelose circa 12 Procent; man darf nicht vergessen, dass ich die zweite Abkochung vollständig verwarf. Auch ging bei der heissen Filtration, beim Auswaschen u. s. w. viel verloren.

Die Stärke habe ich nicht quantitativ bestimmen können.

#### VII. In verdünnter Natronlauge lösliche Substanzen (nach dem Auskochen mit Wasser).

2,417 g. des in VI. nach dem Auskochen mit Wasser erhaltenen Rückstandes, welcher 0,4707 Feuchtigkeit und Asche enthielt und 6,018 g. der ursprünglichen Drogue äquivalent war, wurde 48 Stunden mit 100 C.C. einer einprocentigen Natronlauge stehen gelassen. Das Filtrat mit Alkohol versetzt, lieferte einen so geringen Niederschlag, dass die quantitative Bestimmung nicht ausführbar war.

20 C.C. des Filtrates mit Schwefelsäure genau neutralisirt und zur Trockne verdampft, hinterliessen einen Rückstand, der 0,0130 organische Substanz enthielt = 1,07 Proc.

Demnach sind  $4,24^1 - 1,07 = 3,17$  Proc. in verdünnter Natronlauge lösliche Substanzen durch kochendes Wasser entfernt worden, darunter auch die Hauptmenge des Metarabins. Als der richtige Ausdruck für die durch kochendes Wasser gelösten Substanzen ist also die Zahl  $39,87^2 - 3,17 = 36,71$  Procent zu betrachten.

#### VIII. In verdünnter Salzsäure lösliche Substanzen.

Der Rückstand in VII. wurde nach dem Auswaschen und Austrocknen mit 100 C.C. einprocentiger Salzsäure 24 Stunden stehen gelassen und darauf abfiltrirt. 20 C.C. mit 60 C.C. absolutem Alkohol versetzt, lieferte einen Niederschlag der 0,0715 organische Substanz enthielt = 5,94 Procent. Dieses stimmt mit der ersten Bestimmung ziemlich gut überein (siehe V.)

---

1) siehe IV.

2) siehe VI.

## IX. Holzgummi.

Der ausgewaschene Rückstand wurde noch feucht<sup>1</sup> in einen graduirten Cylinder gebracht, mit 10 g. Kalihydrat und Wasser bis zu 110 C.C. versetzt. Nach Verlaufe von 48 Stunden wurden 20 C.C. der klaren Flüssigkeit abpipettirt, mit Wasser etwas verdünnt und mit Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag nach dem Auswaschen, Trocknen und Abziehen der Asche wog 0,0340 g. = 3,17 Proc.

Eine Bestimmung des Holzgummi in der ursprünglichen Drogue gab ein etwas niedrigeres Resultat.

Daraus ergibt sich, dass das Holzgummi durch Kochen mit Wasser nicht in Lösung gebracht wird.

## X. Zellstoff.

2,2800 g. der Drogue wurden mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,20 und chloresurem Kali macerirt.

Nach Verlaufe von einigen Tagen wurde die Cellulose abfiltrirt, mit Wasser, sehr verdünntem Ammoniak, und Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Sie wog nach Abzug der Asche 0,2320 g. = 10,17 Proc. und war vollkommen stickstofffrei.

## XI. Eiweissartige Substanzen.

Der Stickstoff wurde wie gewöhnlich durch Verbrennen mit Natronkalk bestimmt. Zwei Versuche ergaben als Resultate 1,206 und 1,226 Proc. Mittel 1,216.

Von Ammoniak war kaum eine Spur vorhanden. Die Bestimmung des als Ammoniak vorhandenen Stickstoffs ergab 0,004 Proc.

Den als Salpetersäure vorhandenen Stickstoff bestimmte ich nach der Methode von Fr. Schulze.<sup>2</sup>

Um die in 3,5 g. der Alge enthaltene Salpetersäure zu reduciren, wurden in zwei Versuchen 4,2 und 4,1 C.C. Wasserstoff verbraucht, gleich 0,0239 Proc. N. Es bleibt also für eiweissartige Substanzen 1,183 Proc. Stickstoff = 7,48 Proc. Eiweiss.

In nachstehender Tabelle habe ich die Resultate der quantitativen Analyse zusammengestellt.

---

1) Das Austrocknen ist nachtheilig. Die von der Drogue zurückgehaltenen Spuren Säure bewirken die Ueberführung von Holzgummi in Zucker.

2) Fresenius Anleitung zur quant. Analyse. Vol. I. 399 et seq. (1876).

Feuchtigkeit . . . . .	15,07
Asche . . . . .	10,24
In kaltem Wasser löslich (Schleim etc.) . .	2,70
In Alkohol löslich . . . . .	0,10
Metarabin . . . . .	1,32
Sonstige in verd. NaHO lösliche Subst. . .	3,12
Paramylan . . . . .	6,52
Durch kochendes Wasser gelöst (Gelose etc.)	36,71
Holzgummi . . . . .	3,17
Cellulose . . . . .	10,17
Eiweissartige Substanzen . . . . .	7,48
	<hr/>
	96,60
Sonstige durch Salpetersäure und chloresäures	
Kalientfernte Substanzen, Verlust, Fehler etc.	3,40
	<hr/>
	100,00.

Die Resultate der Untersuchung lassen sich folgendermaassen kurz zusammenfassen.

I. Die in dem *Fucus amylaceus* enthaltene gallertbildende Substanz ist mit dem Lichenin nicht identisch. Sie unterscheidet sich namentlich durch ihre Unlöslichkeit in Kupferoxydammoniak, durch die Schwerfällbarkeit mit Alkohol und durch die Eigenschaften des beim Kochen mit einer verdünnten Mineralsäure entstehenden Zuckers. Sie scheint aber mit der Gelose Payens identisch zu sein.

II. Die Gelose besteht nicht aus Pararabin. Das beweisen die Isolirungsmethode und die leichte Umwandelbarkeit in Zucker.

Beim Kochen der Gelose mit einer Mineralsäure entsteht zunächst eine Substanz, die erst bei weiterer Einwirkung der Säure in Zucker übergeht. Der Zucker ist Arabinose.

III. Der im Handel vorkommende *Fucus amylaceus* enthält keinen Mannit. Da aber die Drogue bei der Bereitung mit Wasser wiederholt besprengt wird, so wäre die frische Alge auf Mannit zu untersuchen.

IV. Durch Extraction mit verdünnter Salzsäure lässt sich ein saccharificirbares Kohlehydrat isoliren. Der bei der Zersetzung desselben entstehende Zucker ist Traubenzucker. Das Kohlehydrat ist nicht Pararabin.

Ausserdem enthält die Drogue:

- (a) Metarabin,
- (b) Holzgummi,
- (c) Cellulose.

V. Die Cellulose stimmt in ihren Eigenschaften mit der der Phanerogamen überein.

Schliesslich möchte ich bemerken, dass die von mir Paramylan genannte Substanz der weiteren Untersuchung bedarf. Namentlich scheint es mir wichtig, die Eigenschaften der aschenfreien Substanz festzustellen. Von Interesse wäre es auch ferner zu erfahren, ob diese Substanz unter den Algen weitverbreitet oder auf einige Arten beschränkt ist. Möglicherweise liesse sich das Paramylan im ersteren Falle aus einer anderen Pflanze leichter rein erhalten als aus dem von mir in Arbeit genommenen *Fucus amylaceus*.

### Nachschrift von E. Reichardt.

Aufgefordert von dem geehrten Herrn Verfasser, einige Worte zuzufügen, möchte ich in erster Linie anerkennen, dass die vorliegende Arbeit eine sehr mühevoll war; wer einmal mit diesen gallertartigen Kohlehydraten arbeitete, wird dies sofort zugestehen. Die Ergebnisse sind äusserst werthvoll; sie bestätigen zunächst, dass die früher überall angenommenen Pectinkörper nicht existiren (vergl. Bd. 210. S. 116 u. f.), sondern Kohlehydrate sind, eine überaus wichtige, die Lage wesentlich vereinfachende Thatsache, bestätigen aber auch weiter, was jetzt schon durch vielfache Untersuchungen erwiesen wurde, dass diese Kohlehydrate mit sehr verschiedenen Eigenschaften versehen auftreten. Oft beruht die Unterscheidung in wenig mehr oder weniger gebundenem Wasser, oft ist die Zusammensetzung sonst gleich, aber das Verhalten gegen Säure und Alkali verschieden, der entstehende Zucker mit besonderen Eigenschaften behaftet u. s. w. Da diese Pflanzengallerten in allen Pflanzen auftreten, nur in sehr verschiedener Menge und Beschaffenheit, ist die Kenntniss derselben nicht nur von chemischem Interesse, sondern auch von physiologischem und gelingt es sicher in nicht zu ferner Zeit, die Stellung derselben in der Entstehung der einzelnen Pflanzenbestandtheile genauer zu bezeichnen, mit Hilfe der Umwandlung durch chemische Processe.

**Mittheilung aus dem Laboratorium von E. Reichardt.****Zur Kenntniss der Oxydation des Rohrzuckers.**

Von Dr. Carl Heyer.

**I.****Oxydation des Rohrzuckers durch Chromsäure.**

Das Verhalten des Rohrzuckers gegen Chromsäure und Chromate ist bis jetzt nur in sehr geringem Masse zum Gegenstande chemischer Untersuchungen gemacht worden; die wenigen Angaben, die darüber vorliegen, haben zudem mehr ein practisches als rein wissenschaftliches Interesse.

Ueber die Einwirkung von Kaliumdichromat auf Rohrzucker bemerkt Reich:<sup>1</sup>

„Wenn man eine heisse concentrirte Lösung von saurem chromsaurem Kali zu reinem Rohrzuckersirup setzt und zum Sieden erhitzt, so erfolgt eine auch nach Entfernung der Lampe fortdauernde heftige Einwirkung, bis der Sirup eine grüne Farbe angenommen hat. Die Lösung des sauren chromsauren Kali's mit reinem Stärkesirup oder Dextrinsirup gemischt, zeigt keine Veränderung. Wird Rohrzuckersirup mit  $\frac{1}{8}$  bis  $\frac{1}{4}$  Stärkesirup gemischt, so hindert letzterer die Einwirkung des chromsauren Kali's, das Gemisch verändert die Farbe beim Erhitzen nicht. Geringere Beimischungen hindern die Wirkung nicht vollständig, doch theilweise, so dass man aus der schwächer grünen Farbennuance auf den Gehalt an Stärke- oder Dextrinsirup schliessen kann.“

Auf Grund dieses Verhaltens empfiehlt Reich das Kaliumdichromat als vorzügliches Mittel, die Reinheit des Rohrzuckers zu erkennen. Da Reich seine Untersuchungen nur zu dem Zwecke unternommen hatte, Methoden zur Entdeckung von Verfälschungen oder Verunreinigungen des Rohrzuckers zu ermitteln, so begnügte er sich damit, die äusseren Erscheinungen der Einwirkung des Kaliumdichromates festzustellen und liess die Untersuchung der durch diese Einwirkung aus dem Rohrzucker entstehenden Producte ganz ausser Acht.

---

1) Journ. pract. Chemie 1848, Bd. XLIII p. 72.

W. Rogers und R. Rogers, deren Arbeiten mir nicht direct zugänglich waren, erhielten nach einer Angabe von Gmelin<sup>1</sup> Ameisensäure durch Destillation des Rohrzuckers mit Kaliumdichromat und mässig verdünnter Schwefelsäure.

Hünefeld<sup>2</sup> behandelte den Rohrzucker mit demselben Oxydationsgemisch und constatirt, dass neben Ameisensäure auch Kohlensäureanhydrid gebildet werde. Bei seinen Arbeiten über diabetischen Harn gelangte Hünefeld zu dem Resultate, dass sich zum Nachweis des Zuckers am besten Oxydationsmittel, vor allem Chromsäure, eigneten. Er stellte seine Versuche sowohl mit diabetischem, als auch mit gewöhnlichem Zucker an, und hält auf Grund dieser Versuche die Chromsäure für ein sehr gutes Reagens, die Anwesenheit von Zucker im Harn oder in anderen Flüssigkeiten qualitativ nachzuweisen.

Diabetischer Harn mit wenigen Tropfen Chromsäure versetzt, werde im Lichte bald bräunlich gelb, nach längerem Stehen bräunlich grün, endlich schmutzig grün. Eine Rohrzuckerlösung verhalte sich ähnlich, doch scheine die Einwirkung nicht so weit zu gehen, da sich selbst nach mehrtägigem Stehen nur Bräunung wahrnehmen lasse. Ueber die durch Einwirkung der Chromsäure aus dem Zucker entstehenden Producte berichtet Hünefeld:

„Ameisensäure bildet sich auch, wenn chromsaures Kali, Schwefelsäure und Wasser auf Zucker und diabetischen Zucker wirken, es entwickelt sich unter heftigem Brausen Kohlensäure, dabei bildet sich Ameisensäure und die Flüssigkeit färbt sich grün. Ist der Zuckerantheil reichlich, so bildet sich wenig Ameisensäure und die gewöhnlich braune Flüssigkeit wird pulpös.“

Als Reagens auf Ameisensäure wendet Hünefeld das ameisensaure Quecksilberoxydul an, es gäbe den besten und sichersten Nachweis, da es auch noch in verdünntem Zustande der Ameisensäure wirksam bleibe.

Trotzdem Hünefeld in keiner Weise quantitativ gearbeitet, weder Zucker und Oxydationsmittel in äquivalenten Verhältnissen angewandt, noch die Mengenverhältnisse der nach ihm aus dem Rohrzucker durch diese Einwirkung gebildeten Producte, Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure, festgestellt hat, glaubt er doch,

1) Gmelin, Handb. der Chemie Bd. VII p. 687.

2) Journ. pract. Chemie 1838, Bd. VII p. 44.

dass sich auf die quantitative Bestimmung der gebildeten Säuren ein Verfahren werde gründen lassen, die Menge des ursprünglich angewandten Zuckers zu bestimmen.

Diese vorliegenden kurzen Notizen sind die einzigen von mir gefundenen Angaben über das Verhalten von Rohrzucker gegen Kaliumdichromat und Chromsäure; sie sind jedenfalls noch sehr unvollständig und gehen namentlich nicht auf die Mengenverhältnisse ein, so dass eine genauere sich stets auf quantitative und namentlich auch auf äquivalente Verhältnisse stützende Untersuchung wünschenswerth erschien. Die folgenden Versuche wurden mit Chromsäure selbst und zwar in äquivalenten Verhältnissen angestellt. Ein Aeq.  $\text{CrO}^3$  (100,4 grm) wurde in 1000 cc. Wasser gelöst, der Gehalt der Lösung wurde jedoch genau durch Reduction der Chromsäure zu Chromoxyd, entweder durch  $\text{SO}^2$  oder mit Salzsäure und Alcohol bestimmt. Auch der Rohrzucker wurde zuerst in einer Lösung, welche 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  (342,0 grm) in 1000 cc. Wasser enthielt, verwendet; allein davon später überhaupt abgesehen, da selbst diese stark concentrirte Lösung, frisch bereitet 34,2 % Rohrzucker enthaltend, nach wenigen Wochen von gallertartigen Pilzfäden durchsetzt war und nur noch 25 % rechts drehenden Zucker erwies.

Die Einwirkung der Chromsäure auf Rohrzucker in wässriger Lösung geschieht schon bei gewöhnlicher Temperatur, wird aber wesentlich beschleunigt und verstärkt durch Zuführung äusserer Wärme. Der Vorgang verläuft sehr verschieden, je nach der Höhe der Wärmegrade, der Concentration der Flüssigkeiten und der Menge der angewandten Chromsäure; will man daher übereinstimmende Resultate erzielen, so hat man genau darauf zu sehen, dass stets gleiche Mengen Chromsäure auf dieselbe Quantität Rohrzucker bei gleicher Temperatur in derselben Verdünnung einwirken.

Bringt man wässrige Chromsäurelösung mit pulverisirtem oder in Wasser gelöstem Rohrzucker zusammen, so färbt sich unter Temperaturerhöhung, die sich bei genügender Concentration bis zum Sieden, sogar bis zum gewaltsamen Herausschleudern der ganzen Masse steigern kann, die Flüssigkeit dunkel und nach kurzer Zeit beginnt eine mehr oder weniger lebhafte Entwicklung von Kohlen säureanhydrid. Je grösser die Menge der angewandten Chromsäure, je höher die Temperatur, je concentrirter die auf einander wirkenden Lösungen sind, um so grösser ist die Menge des gebildeten Kohlen säureanhydrides.

Wenn die Flüssigkeiten nicht zu verdünnt sind und ein allzu-grosser Ueberschuss von Chromsäure vermieden wurde, so beginnt, durch Erwärmen beschleunigt, nach einiger Zeit (gewöhnlich, nachdem die erste, stürmische Gasentwicklung vorüber ist) die Ausscheidung einer bald mehr braun, bald mehr grün gefärbten voluminösen gallertartigen Masse, welche das Gerinnen der ganzen Flüssigkeit bewirkt, wie das ja auch von Hünefeld schon beobachtet wurde. Durch Kochen mit Wasser wird diese Ausscheidung consistenter und lässt sich dann leichter abfiltriren und auswaschen.

Das Filtrat ist gewöhnlich dunkelbraungrün, bei völliger Reduction der Chromsäure, die aber selbst bei einem grossen Ueberschuss von Zucker nur durch anhaltendes Kochen zu erreichen ist, rein grün oder bläulich grün.

Versuche, das Chromoxyd aus dieser Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniakflüssigkeit zu entfernen, misslangen; es wurde zwar ein Niederschlag erzielt, der grösste Theil des Chromoxydes blieb aber in Lösung. Durch Zusatz von Kalkwasser oder Barytwasser gelang es, ebenso wie durch Schütteln mit feingeschlemmter Bleiglätte oder Baryumcarbonat, sehr leicht, das Chromoxyd vollständig niederzuschlagen. Die durch Fällern mit Barytwasser nach Beseitigung des Ueberschusses von Baryumhydroxyd durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid resultirende farblose neutrale Flüssigkeit gab die charakteristischen Reactionen der Ameisensäure. Sowohl mit salpetersaurem Quecksilberoxydul, als mit salpetersaurem Quecksilbersalz erfolgte beim Erwärmen sofort Reduction des Quecksilbersalzes, fast bis zur Farblosigkeit verdünnte Eisenchloridlösung wurde durch Zusatz der Flüssigkeit, namentlich beim Erwärmen, dunkelroth gefärbt, die Färbung verschwand durch wenige Tropfen Salzsäure. Beim Kochen der neutralen Flüssigkeit mit wenig Eisenchlorid entstand ein gelber Niederschlag von basischem Eisensalz. Nach dem Eindampfen der aus dem Filtrate durch Fällern mit Barytwasser erhaltenen farblosen neutralen Flüssigkeit hinterblieb eine krystallinische Masse, die, wenn der Zucker nicht vollständig zersetzt worden war, mit einer braunen bis gelben syrupartigen Substanz verunreinigt war.

Versuche, das Barytsalz durch Ausziehen oder Kochen mit starkem oder verdünntem Weingeist von dem anhaftenden Zucker zu befreien, führten wegen der fast gleichen Schwerlöslichkeit von Barytsalz und Zucker in Weingeist zu keinem befriedigenden Resultate;



wohl aber gelang es, durch öfteres Umkrystallisiren das Barytsalz völlig rein darzustellen als ein in strahligen Büscheln, Säulen oder Nadeln krystallisirendes Salz.

Durch rasches Abdampfen erhielt man es stets in strahligen Büscheln und zwar meist besser krystallisirt, als nach langsamem Verdunsten. Bei Gegenwart von viel anhängendem Zucker krystallisirte das Salz oft erst nach einigen Tagen, dann allerdings auch in grösseren Säulen, aus. Mit dem bei 100° C. getrockneten reinen Salze wurden folgende Barytbestimmungen und Elementaranalysen ausgeführt:

I. 0,317 grm Salz hinterliessen nach dem Glühen 0,275 grm  $\text{BaCO}_3$ , entsprechend 86,751 %  $\text{BaCO}_3 = 67,375$  % BaO.

II. 0,312 grm Salz hinterliessen nach dem Glühen 0,271 grm  $\text{BaCO}_3$ , entsprechend 86,859 %  $\text{BaCO}_3 = 67,459$  % BaO.

III. 0,3975 grm Salz ergaben 0,408 grm  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 102,642 %  $\text{BaSO}_4 = 67,400$  % BaO.

IV. 0,229 grm Salz ergaben 0,235 grm  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 102,62 %  $\text{BaSO}_4 = 67,386$  % BaO.

V. 0,2225 grm Salz ergaben 0,045 grm  $\text{CO}^2 = 20,224$  %  $\text{CO}^2 = 5,516$  % C frei, an Baryt gebunden 5,286 % C, also im Ganzen 10,802 % C und 0,0185 grm  $\text{H}^2\text{O} = 8,314$  %  $\text{H}^2\text{O} = 0,923$  % H.

VI. 0,2455 grm Salz ergaben 0,047 grm  $\text{CO}^2 = 19,144$  %  $\text{CO}^2 = 5,221$  % C frei, im Ganzen 10,507 % C und 0,0215 grm  $\text{H}^2\text{O} = 8,757$  %  $\text{H}^2\text{O} = 0,973$  % H.

VII. 0,308 grm Salz ergaben 0,059 grm  $\text{CO}^2 = 19,155$  %  $\text{CO}^2 = 5,224$  % C frei, im Ganzen 10,510 % C und 0,0245 grm  $\text{H}^2\text{O} = 7,954$  %  $\text{H}^2\text{O} = 0,884$  % H.

VIII. 0,2275 grm Salz ergaben 0,044 grm  $\text{CO}^2 = 19,342$  %  $\text{CO}^2 = 5,275$  % C frei, im Ganzen 10,562 % C. Die Wasserbestimmung ging verloren.

Gefunden:				Für $\text{Ba}(\text{CHO}^2)^2$
I.	II.	III.	IV.	berechnet:
BaO = 67,375	67,459	67,400	67,386	67,402
V.	VI.	VII.	VIII.	
C = 10,802	10,507	10,510	10,562	10,572
H = 0,923	0,973	0,884	—	0,881.

Das aus dem Filtrate erhaltene in Wasser lösliche Barytsalz ist demnach Baryumformiat  $\text{Ba}(\text{CHO}^2)^2$  und das Filtrat enthält unzweifelhaft beträchtliche Mengen von Ameisensäure.

Eine Untersuchung des im Filtrate mit Barytwasser entstandenen graubraunen oder graugrünen Niederschlages auf organische Säuren ergab, dass das Filtrat neben Ameisensäure auch Oxalsäure enthalten müsse. Kochte man den Niederschlag mit überschüssigem Natriumcarbonat, so entsteht eine je nach der mehr oder weniger vollständigen Reduction der Chromsäure mehr oder minder gelb gefärbte Flüssigkeit, die, schwach essigsauer gemacht, mit Chlorcalcium den charakteristisch pulverig-krystallinischen Niederschlag von Calciumoxalat lieferte. Dieser Niederschlag war unlöslich in Chlorammonium, dagegen ziemlich leicht löslich in Salzsäure und aus dieser Lösung durch Ammoniak wieder fällbar. Der gesammelte Niederschlag wurde mit ammoniakalischem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

a) Kalkbestimmungen des bei 100° getrockneten Salzes:

I. 0,212 grm Salz hinterliessen nach dem Glühen 0,145 grm  $\text{CaCO}_3$ , entsprechend 68,396 %  $\text{CaCO}_3 = 38,302$  %  $\text{CaO}$ .

II. 0,169 grm Salz hinterliessen nach dem Glühen 0,116 grm  $\text{CaCO}_3$ , entsprechend 68,639 %  $\text{CaCO}_3 = 38,437$  %  $\text{CaO}$ .

Gefunden: auf  $\text{CaC}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$

I.	II.	berechnet:
$\text{CaO} = 38,302$	38,437	38,356.

b) Kalkbestimmung des bei 140° getrockneten Salzes:

0,170 grm Kalksalz ergaben 0,180 grm  $\text{CaSO}_4$ , entsprechend 105,88 %  $\text{CaSO}_4 = 43,599$  %  $\text{CaO}$ . Die Formel des wasserfreien Calciumoxalates  $\text{CaC}^2\text{O}^4$  verlangt 43,75 %  $\text{CaO}$ .

Eine Elementaranalyse des bei 140° getrockneten Salzes hatte folgendes Resultat: 0,1781 grm Salz ergaben 0,0609 grm  $\text{CO}^2 = 9,32$  % C frei. Der Formel  $\text{CaC}^2\text{O}^4$  entsprechen 9,37 % C.

Das Kalksalz ist demnach reines Calciumoxalat und das Filtrat enthält die Chromoxydsalze der Ameisensäure und der Oxalsäure. Wegen der Anwesenheit des Chromoxydes wird die Oxalsäure direct aus dem Filtrate durch ihr gewöhnliches Fällungsmittel, das Chlorcalcium, nicht niedergeschlagen, sondern nur durch Kalk- und Barytwasser, die gleichzeitig das Chromoxyd mitfällen. Anderntheils fällt Ammoniak wegen der Anwesenheit der Oxalsäure das Chromoxyd nur theilweise (soweit es nicht an Oxalsäure gebunden ist). Chlorcalcium sowohl wie Ammoniak bilden bekanntlich <sup>1</sup> mit oxalsaurem

1) Gmelin, Handb. der Chemie IV p. 840 u. 844.

Chromoxyd lösliche Doppelsalze, und dieses Verhalten mag wohl die Ursache gewesen sein, weshalb sowohl R. und W. Rogers, wie Hünefeld die Oxalsäure übersehen haben.

Die nach der Kohlensäureanhydridentwicklung sich ausscheidende Masse von brauner oder braungrüner Farbe wurde ebenfalls einer Untersuchung unterworfen.

Um darin gebundene Säuren in lösliche Verbindungen überzuführen, speziell um auf Oxalsäure zu prüfen, wurde die gut ausgewaschene Masse längere Zeit mit überschüssigem Natriumcarbonat gekocht; das Vorhandensein noch unzersetzter Chromsäure zeigte sich dann stets schon an der intensiv gelben Farbe der Flüssigkeit. Oxalsäure konnte jedoch darin nicht nachgewiesen werden, die Flüssigkeit, mit Essigsäure bis zum Vorwalten derselben versetzt, gab mit Chlorcalcium keine Fällung, dagegen zeigte sie deutlich die oben erwähnten charakteristischen Reactionen der Ameisensäure.

Die Flüssigkeit, aus der durch Erwärmen mit Essigsäure das von einem Ueberschuss an Natriumcarbonat herrührende Kohlensäureanhydrid vollständig ausgetrieben worden war, wurde mit Ammoniak genau neutralisirt und gab beim Erwärmen mit salpetersaurem Quecksilberoxydul die bekannte Reductionerscheinung. Besser noch erhielt man die Reactionen der Ameisensäure, wenn man die Ausscheidung mit Barytwasser statt mit Natriumcarbonat kochte, wodurch die Ameisensäure an Baryt gebunden wurde, und man nicht die störende Einwirkung des Kohlensäureanhydrides zu beseitigen brauchte. Das aus der Ausscheidung auf diese Weise dargestellte Salz, welches durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die erwärmte Lösung von überschüssigem Baryumhydroxyd befreit worden war, konnte gewöhnlich schon nach einmaligem Umkrystallisiren völlig rein erhalten werden; es stimmte in seinem Aussehen ganz mit dem aus dem Filtrate gewonnenen Barytsalze überein.

0,303 grm dieses aus der Abscheidung dargestellten Barytsalzes ergaben 0,311 grm  $\text{BaSO}_4$ , entsprechend 102,64 %  $\text{BaSO}_4$  = 67,382 %  $\text{BaO}$ . Die Formel des Baryumformiates  $\text{Ba}(\text{CHO}_2)^2$  verlangt 67,402 %  $\text{BaO}$ .

Die Ausscheidung ist demnach nicht nur ein Gemenge von Chromoxyd mit chromsaurem Chromoxyd, sondern enthält auch reichlich Ameisensäure, jedenfalls in basischer Verbindung, ähnlich dem bekannten Verhalten von Essigsäure und Eisenoxyd. Erhitzt man das Filtrat, so erhält man immer neue Mengen der Ausscheidung,

ebenso wie eine Lösung von essigsauerm Eisenoxyd beim Erwärmen das Eisenoxyd als basisches Salz fallen lässt.

Die Einwirkung der Chromsäure auf Rohrzucker liefert demnach drei einander sehr nahe stehende Producte: Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid.

### Bestimmung der Menge.

Zu den Versuchen für die quantitative Bestimmung der durch Einwirkung der Chromsäure auf die besprochene Weise erhaltenen Oxydationsproducte des Rohrzuckers benutzte ich stets die oben erwähnte Chromsäurelösung, die in 1000 cc. ein Aeq.  $\text{CrO}_3$  enthielt. Der Rohrzucker wurde, pulverisirt und gut getrocknet, für jeden einzelnen Versuch abgewogen.

Um übereinstimmende Resultate zu erzielen, hat man, wie schon zu Eingang dieser Besprechung hervorgehoben wurde, sehr darauf zu achten, dass stets die gleichen Nebenbedingungen erfüllt werden, besonders stets dieselbe Concentration und dieselbe Einwirkungstemperatur festzuhalten.

Ein wesentliches Hemmniss der Gleichmässigkeit der Einwirkung bildete die dabei sich ausscheidende gelatinöse Chromoxydmasse; ein geringer Zusatz von verdünnter Schwefelsäure hinderte jedoch diese Ausscheidung vollständig und wurde deshalb die Chromsäure stets mit Schwefelsäure angewandt.

Sämmtliche drei Oxydationsproducte liessen sich gleichzeitig bei ein und demselben Versuch bestimmen, wenn in folgender Weise verfahren wurde. Das sich entwickelnde Kohlensäureanhydrid wurde in ein Gemisch von Chlorbaryum und Ammoniak geleitet und als  $\text{BaCO}_3$  bestimmt; die grüne Flüssigkeit wurde nach vollständiger Austreibung des Kohlensäureanhydrides sofort mit Barytwasser im Uebermaass gefällt, in dem Niederschlag befand sich neben Chromoxyd und beziehungsweise chromsaurem Baryt die Oxalsäure als Baryumoxalat. Ameisensäure liess sich jedoch in diesem Niederschlage nach dem Auswaschen desselben mit heissem Wasser nicht nachweisen. Durch Kochen mit überschüssigem Natriumcarbonat wurde der Niederschlag zerlegt, der Lösung Essigsäure bis zum Vorwalten zugesetzt und die Oxalsäure durch Chlorcalcium quantitativ genau ausgefällt.

Das Filtrat von der Abscheidung mit Barytwasser enthielt die Ameisensäure als Baryumsalz. Durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die erwärmte Flüssigkeit wurde dieselbe von überschüs-

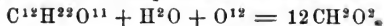
sigem Baryumhydroxyd befreit. Das Filtrat zur Trockene eingedampft — während des Eindampfens schieden sich oft noch geringe Mengen von Baryumcarbonat aus, die durch Abfiltriren entfernt wurden — hinterliess als Rückstand Baryumformiat. Ein Aeq.  $\text{Ba}(\text{CHO}^2)^2$  entspricht 2 Aeq.  $\text{CH}^2\text{O}^2$ .

Diese Bestimmung der Ameisensäure durch directes Wägen des Baryumsalzes ist jedoch nur brauchbar, wenn kein Zucker mehr vorhanden d. h. derselbe vollständig oxydirt ist, so dass nur reines Baryumformiat zurückbleibt. Gewöhnlich wurde deshalb von dieser Methode Abstand genommen und die Ameisensäure aus dem Barytgehalte der neutralen Lösung berechnet. Nach der Entfernung des Baryumhydroxydes und Baryumcarbonates ist der gesammte Baryt doch nur als ameisensaures Salz in der Lösung enthalten. Der Barytgehalt wurde entweder durch Glühen des Rückstandes als  $\text{BaCO}^3$  (1 Aeq.  $\text{BaCO}^3 = 2$  Aeq.  $\text{CH}^2\text{O}^2$ ) oder durch Fälen der Lösung als  $\text{BaSO}^4$  (1 Aeq.  $\text{BaSO}^4 = 2$  Aeq.  $\text{CH}^2\text{O}^2$ ) bestimmt.

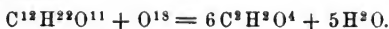
Eine Controle dieser letzteren Bestimmung der Ameisensäure ist leicht zu führen, indem man die von dem Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit, die ausser freier Ameisensäure auch überschüssige Schwefelsäure enthält, mit Baryumcarbonat sättigt und das neugebildete Baryumformiat zu einer der obigen Bestimmungen benutzt.

Die Einwirkung der Chromsäure auf Rohrzucker kann man sich so vorstellen, dass entweder nur Ameisensäure oder nur Oxalsäure gebildet, beziehungsweise der Zucker vollständig zu Kohlensäureanhydrid und Wasser verbrannt werde, oder dass die drei Oxydationsproducte stets nebeneinander auftreten.

I. Ein Aeq. Zucker =  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  nur in Ameisensäure zu überführen, würden 8 Aeq.  $\text{CrO}^3$  hinreichen, da bekanntlich 3 Aeq. Sauerstoff von 2 Aeq.  $\text{CrO}^3$  abgegeben werden und 12 Aeq. Sauerstoff nöthig sind, um 1 Aeq. Zucker zu Ameisensäure zu oxydiren:



II. Die Annahme, dass der Zucker in Oxalsäure verwandelt werde, würde 12 Aeq.  $\text{CrO}^3 = 18$  Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq. Zucker erfordern:



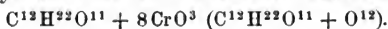
III. Ein Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  vollständig zu  $\text{CO}^2$  und  $\text{H}^2\text{O}$  zu oxydiren, würden dagegen 16 Aeq.  $\text{CrO}^3 = 24$  Aeq. Sauerstoff nöthig sein:



Es wurden demgemäss folgende drei Versuchsreihen unternommen:

- I.  $C^{12}H^{22}O^{11} + 8CrO^3$ .
- II.  $C^{12}H^{22}O^{11} + 12CrO^3$ .
- III.  $C^{12}H^{22}O^{11} + 16CrO^3$ .

#### I. Oxydation des Rohrzuckers zu Ameisensäure.



Versuch. 0,342 grm Zucker ( $= \frac{1}{1000}$  Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$ ) wurden mit 8 cc. Chromsäurelösung (enthaltend  $\frac{8}{1000}$  Aeq.  $CrO^3$ ) und einer geringen Menge verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erwärmt. Nach kurzer Zeit war unter stürmischer Kohlensäureanhydridentwicklung die Einwirkung durch völlige Reduction der Chromsäure beendet, die resultirende Flüssigkeit war rein grün.

Bestimmung des Kohlensäureanhydrides. Es wurden erhalten aus  $\frac{1}{1000}$  Aeq. Zucker 0,374 grm  $BaCO^3$ . Ein Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$  würde demnach 374 grm  $BaCO^3 = 1,9$  Aeq.  $BaCO^3$  oder abgerundet 2 Aeq.  $BaCO^3$  geliefert haben, diese entsprechen 2 Aeq.  $CO^2$ .

Bestimmung der Ameisensäure. Die grüne Flüssigkeit wurde wie oben angegeben, mit Barytwasser gefällt, der Niederschlag mit kochendem Wasser gut ausgewaschen und das farblose Filtrat durch Einleiten von  $CO^2$  und Einengen von überschüssigem  $BaO^2H^2$  und  $BaCO^3$  vollständig befreit und mit  $SO^4H^2$  zersetzt. Es wurden aus  $\frac{1}{1000}$  Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$  erhalten 0,230 grm  $BaSO^4$ . Das Aeq. Gew. von  $BaSO^4$  ist 233, die erhaltene Menge entspricht demnach fast genau 1 Aeq.  $BaSO^4$  oder 2 Aeq.  $CH^2O^2$  auf 1 Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$ .

Bestimmung der Oxalsäure. Der durch Barytwasser entstandene Niederschlag wurde mit Natriumcarbonat gekocht, es resultirte eine nur schwach grünlich gefärbte Flüssigkeit, (die Chromsäure war also vollständig reducirt), die mit Essigsäure erwärmt und dann mit Chlorcalcium gefällt wurde. Der gut ausgewaschene und getrocknete Niederschlag hinterliess nach dem Glühen 0,200 grm  $CaCO^3$ . Das Aeq. Gew. von  $CaCO^3$  ist 100, die erhaltene Menge entspricht also genau 2 Aeq.  $CaCO^3$  auf 1 Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$ .  $2CaCO^3 = 2CaC^2O^4 = 2Aeq. C^2H^2O^4$ .

Es wurden demnach durch Einwirkung von 8 Aeq.  $CrO^3$  auf 1 Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$  erhalten:  $2CO^2 + 2CH^2O^2 + 2C^2H^2O^4$ . Dieses Ergebniss wurde durch mehrere auf gleiche Weise unternom-

mene Versuche bestätigt. Die nach dem Fällen mit Barytwasser resultirende farblose Flüssigkeit liess durch Fehling'sche Kupferlösung reichlich Zucker nachweisen, die quantitativen Bestimmungen desselben ergaben jedoch sehr verschiedene Resultate.

Um den restirenden Zucker zu untersuchen, wurde ein Versuch unter Anwendung von 17,1 grm pulverisirtem Rohrzucker mit der 8 Aeq.  $\text{CrO}^3$  entsprechenden Menge Chromsäurelösung (400 cc.) unternommen ohne Zusatz von Schwefelsäure, um die invertirende Wirkung derselben zu vermeiden. Das ausgeschiedene Chromoxyd wurde abfiltrirt, und die grüne Flüssigkeit bis zur vollständigen Entfärbung mit fein geschlammter Bleiglätte geschüttelt, wodurch eine farblose neutrale Flüssigkeit gewonnen wurde, die ausser dem Zucker nur noch Bleiformiat enthielt. Nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff resultirte eine stark sauer reagirende Flüssigkeit, ein Gemisch von Zucker und freier Ameisensäure. Durch wiederholtes Abdampfen konnte nur ein Theil der Säure entfernt werden, ein anderer Theil wurde von den restirenden syrupartigen Massen so festgehalten, dass nicht einmal Ausschüttelungen mit Aether den gewünschten Erfolg, den Zucker säurefrei zu erhalten, hatten.

Fehling'sche Kupferlösung wurde beim Erwärmen sofort reducirt, ob der Rohrzucker aber durch die Einwirkung der Chromsäure oder durch das wiederholte Abdampfen mit freier Ameisensäure in Invertzucker umgewandelt worden war, liess sich nicht mit Sicherheit feststellen. Jedenfalls hatte die Ameisensäure so energisch auf den Zucker eingewirkt, dass nach wiederholtem Abdampfen braune, nach dem Trocknen bei  $60^\circ$ — $80^\circ$  C. fast schwarze Massen entstanden waren, von deren weiterer Untersuchung Abstand genommen werden musste. Eine mit dieser zwischen  $60^\circ$ — $80^\circ$  getrockneten ziemlich hygroskopischen Masse ausgeführte Elementaranalyse ergab ziemlich genau die Formel  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$ . Da die mittelst Fehling'scher Lösung angestellten quantitativen Bestimmungen des restirenden Zuckers keine übereinstimmenden Resultate lieferten, so lässt sich für die Einwirkung von 8 Aeq.  $\text{CrO}^3$  auf 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  mit Sicherheit keine Formel aufstellen. Jedenfalls steht fest, dass 8 Aeq.  $\text{CrO}^3$  nicht hinreichen, um 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  vollständig zu oxydiren und dass bei dieser Einwirkung nicht Ameisensäure allein, sondern ein Gemenge von Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlen-säureanhydrid in gleichen Aequivalentverhältnissen entsteht.

## II. Oxydation des Rohrzuckers zu Oxalsäure.



Versuch. 0,342 grm Zucker wurden mit 12 cc. Chromsäurelösung und einem geringen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Einwirkung begann sofort unter Dunkelwerden der Flüssigkeit und nach kurzer Zeit erfolgte die Kohlensäureanhydridentwicklung. Da auch nach längerem Stehen die Flüssigkeit nicht völlig grün wurde, so wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, wodurch die völlige Reduction der Chromsäure gelang.

Bestimmung des Kohlensäureanhydrides: Aus 0,342 grm Zucker wurden erhalten 0,737 grm  $\text{BaCO}^3$ , entsprechend 3,74 Aeq.  $\text{CO}^2$ . Die auf 100 cc. verdünnte grüne Flüssigkeit wurde zur Hälfte zur Bestimmung der Ameisensäure, zur andern Hälfte zur quantitativen Ermittlung der Oxalsäure benutzt.

Bestimmung der Ameisensäure: 0,171 grm Zucker ( $= \frac{1}{2000}$  Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ ) ergaben 0,231 grm  $\text{BaSO}^4$ ; 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  würde demnach ergeben haben 462 grm  $\text{BaSO}^4$ . Das Aeq. Gew. von  $\text{BaSO}^4$  ist 233, die erhaltene Menge entspricht also ziemlich genau 2 Aeq.  $\text{BaSO}^4$  oder 4 Aeq.  $\text{CH}^2\text{O}^2$ .

Bestimmung der Oxalsäure: 0,171 grm Zucker ergaben 0,100 grm  $\text{CaCO}^3$ , diese entsprechen auf 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  bezogen genau 2 Aeq.  $\text{CaCO}^3$  oder 2 Aeq.  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ .

Zucker liess sich durch Fehling'sche Lösung nicht mehr nachweisen.

Es wurden demnach aus 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  durch Einwirkung von 12 Aeq.  $\text{CrO}^3$  erhalten: 4 Aeq.  $\text{CO}^2$  (3,74), 4 Aeq.  $\text{CH}^2\text{O}^2$  und 2 Aeq.  $\text{C}^2\text{H}^2\text{O}^4$ .

Der Versuch wurde mit der Abänderung wiederholt, dass die Einwirkung sofort auf dem Wasserbade eingeleitet und vollendet wurde und ergab dasselbe Resultat.

Bestimmung des Kohlensäureanhydrides: 0,342 grm Zucker ergaben 0,778 grm  $\text{BaCO}^3$ , entsprechend 3,95 Aeq.  $\text{CO}^2$ . Es wurden hier, weil durch längeres Erhitzen das Kohlensäureanhydrid möglichst vollständig ausgetrieben worden war, fast genau 4 Aeq.  $\text{CO}^2$  erhalten.

Die grüne Flüssigkeit wurde wieder halbirt, um nicht durch Barytwasser zu voluminöse Niederschläge zu erhalten, deren Aus-

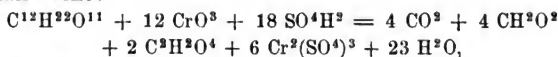


waschen die Genauigkeit der Bestimmungen beeinträchtigt hätte, und in jeder Hälfte Ameisensäure und Oxalsäure nebeneinander bestimmt.

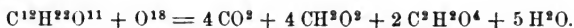
a) 0,171 grm Zucker =  $\frac{1}{2000}$  Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$  lieferten 0,230 grm  $BaSO^4$  und 0,099 grm  $CaCO^3$ ,

b) 0,171 grm Zucker lieferten 0,232 grm  $BaSO^4$  u. 0,100 grm  $CaCO^3$ .

Die oben erhaltenen Zahlen wurden also auf das Beste bestätigt gefunden, und die Einwirkung von 12 Aeq.  $CrO^3$  beziehungsweise 18 Aeq. Sauerstoff auf 1 Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$  geschieht demnach in folgender Weise:



oder:



Da es auf diese Weise nicht gelang, Oxalsäure allein zu erhalten, so wurde versucht, ob die Einwirkung vielleicht bei gewöhnlicher Temperatur das gewünschte Resultat liefere. 0,342 grm Zucker wurden mit 12 cc. Chromsäurelösung und einem geringen Zusatz von Schwefelsäure stehen gelassen. Schon nach kurzer Zeit begann rege Kohlensäureanhydridentwicklung, aber selbst nach zweitägigem Stehen war die Flüssigkeit noch nicht völlig grün.

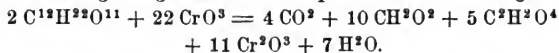
Es wurden auf diese Weise aus 0,342 grm Zucker erhalten:

0,348 grm  $BaCO^3$  entsprechend 1,77 Aeq.  $CO^2$ ,

0,540 grm  $BaSO^4$  entsprechend 4,64 Aeq.  $CH^2O^2$  und

0,244 grm  $CaCO^3$  entsprechend 2,44 Aeq.  $C^2H^2O^4$ ,

oder abgerundet:  $2 CO^2 + 5 CH^2O^2 + 2\frac{1}{2} C^2H^2O^4$ , dies würde für die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur die Formel ergeben:



Dass noch unverbrauchte Chromsäure vorhanden war, zeigte die von Natriumchromat herrührende intensiv gelbe Farbe der durch Kochen des Barytniederschlags mit Natriumcarbonat erhaltenen Flüssigkeit.

Auch die Einwirkung  $C^{12}H^{22}O^{11} + 12 CrO^3$  lieferte demnach sowohl bei erhöhter als bei gewöhnlicher Temperatur stets die drei Oxydationsproducte nebeneinander.

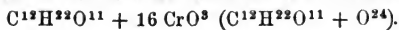
Versuche, durch Anwendung verdünnter Lösungen die Einwirkung zu modificiren, führten zu folgendem auf für das Verhält-

niss  $C^{12}H^{22}O^{11} + 8CrO^3$  geltenden Resultate: Wendet man die  $\frac{1}{1000}$  Aeq.-Lösung der Chromsäure mit der 3—4fachen Menge Wasser verdünnt an, so gelingt es bei gewöhnlicher Temperatur, die Entwicklung von  $CO^2$  vollständig zu hemmen, aber man erreicht, wenn man die Chromsäure allein, ohne Zusatz von Schwefelsäure, anwendet, weder eine vollständige Reduction der Chromsäure, noch eine gänzliche Zersetzung des Zuckers, und die Flüssigkeit (eine Ausscheidung erfolgte bei dieser Verdünnung nicht) enthält stets Ameisensäure und Oxalsäure nebeneinander und zwar, wenn 12 Aeq.  $CrO^3$  angewandt werden, in dem Verhältniss von 1 Aeq.  $C^2H^2O^4$  auf 2 Aeq.  $CH^2O^2$  und bei der Einwirkung von 8 Aeq.  $CrO^3$  in dem Verhältniss von 1 Aeq.  $C^2H^2O^4$  auf 3 Aeq.  $CH^2O^2$ . Ameisensäure und Oxalsäure wurden in derselben Weise, wie bei den früheren Versuchen quantitativ bestimmt; da aber nach beendeter Einwirkung gewöhnlich ein Theil der resultirenden Flüssigkeit zu qualitativen Prüfungen auf Ameisensäure, Oxalsäure und Zucker benutzt wurde, so konnte in dem Rest der Flüssigkeit, welcher ja nun nicht mehr der ursprünglich angewandten Menge Zucker entsprach, nur das Verhältniss, in dem Ameisensäure und Oxalsäure gebildet worden waren, festgestellt werden.

Erhitzte man die Flüssigkeiten, so fand auch bei dieser Verdünnung stets lebhafte Entwicklung von  $CO^2$  und Ausscheidung einer braunen bis braungrünen gelatinösen Masse statt.

Gebrauchte man einen geringen Zusatz von Schwefelsäure, so wurde zwar die Reduction der Chromsäure eine vollständigere, Zucker war aber stets noch in beträchtlichen Mengen nachweisbar, und es trat auch, selbst bei noch grösserer Verdünnung, stets die Entwicklung von  $\frac{1}{2}$  Aeq.  $CO^2$  auf.

### III. Oxydation des Rohrzuckers zu Kohlensäureanhydrid.



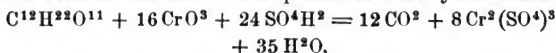
Versuch. 0,342 grm Zucker werden mit 16 cc. Chromsäurelösung und einem grösseren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure als bei den früher besprochenen Versuchen nach und nach im Paraffinbade bis gegen  $120^\circ C$ . erhitzt unter öfterem Nachgiessen von ausgekochtem Wasser. Auch nachdem die bläulichgrüne Farbe der Flüssigkeit erkennen liess, dass die Chromsäure völlig reducirt sei, wurde noch geraume Zeit erhitzt, um das Kohlensäureanhydrid vollständig auszutreiben.

Die zurückbleibende Flüssigkeit, auf dem Platinbleche verdampft, zeigte bei dem Glühen keinerlei Verkohlung von organischer Substanz.

a) 0,342 grm Zucker ergaben 2,277 grm  $\text{BaCO}_3$ , diese entsprechen 11,6 Aeq.  $\text{CO}_2$ ,

b) 0,342 grm Zucker ergaben 2,346 grm  $\text{BaCO}_3$ , entsprechend 11,91 Aeq.  $\text{CO}_2$ .

Der Zucker wurde demnach durch Einwirkung von 16 Aeq.  $\text{CrO}_3$  (oder 24 Aeq. Sauerstoff) auf 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  vollständig zersetzt und thatsächlich annähernd 12 Aeq. Kohlensäureanhydrid erhalten:



oder:  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + \text{O}^{24} = 12 \text{CO}_2 + 11 \text{H}^2\text{O}.$

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

## Ueber die Prollius'sche Methode zur Gehaltsbestimmung von Chinarinden.

Von Dr. J. Biel, Chemiker in St. Petersburg.

Die im Augustheft vorigen Jahres in diesem Archiv veröffentlichte Prollius'sche Methode hat mich zu eingehenden Controlversuchen angeregt. Da die Resultate immerhin der Mittheilung werth scheinen, so erlaube ich mir, dieselben zu veröffentlichen. Ich greife aus meinen Aufzeichnungen, die sich auf alle officinellen Chinarinden erstrecken, einige Beispiele heraus, eine rothe Chinarinde, welche wegen ihres reichlichen Gehaltes an Chinarothe eine kleine Modification der ursprünglichen Vorschrift erforderte und zwei grosse Röhrenchinarinden aus Java, weil sich bekanntlich nicht jede Untersuchungsmethode gleich gut für südamerikanische und für ostindische Chinarinden eignet.

### A. Weingeist und Chloroformverfahren.

#### 1) Cortex Chinae ruber.

Der Gesamtalkaloïdgehalt, bestimmt nach dem de Mön'schen, durch Hielbig (siehe Pharm. Zeitschrift für Russland. Jahrgang 1880. Seite 326 — 30) verbesserten Verfahren, wurde unter Berücksichtigung sämmtlicher Vorsichtsmaassregeln zu 7,69 % festgestellt.

50 g. der feingepulverten Rinde wurden nach Prollius mit 500 g. der Alkohol-Chloroform-Ammoniakmischung drei Stunden unter häufigem Umschütteln macerirt, die rothbraune Lösung im bedeckten Trichter abfiltrirt und mit 50 g. frischgelöschtem, feingepulverten Aetzkalk geschüttelt. Erst nach 18 Stunden war völlige Entfärbung eingetreten. 100 g. der klar filtrirten Lösung, entsprechend 10 g. Rinde, wurden im Becherglase verdunstet, der Rückstand zuletzt auf 110° erwärmt und gewogen. Die erhaltene Alkaloidmenge war 0,6142, erschien aber dem Ansehn nach so unrein, dass ich sie mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und heissem Wasser auflöste, abkühlen liess, durch ein getrocknetes und gewogenes Filter filtrirte und das auf dem Filter verbliebene Harz gut auswusch. Bei 110° getrocknet ergab sich eine Gewichtszunahme von 0,0497, sodass nach Abzug derselben 0,5645 für reine Alkaloide übrig blieben. Es sind dies aber nur 73 % vom Gesamttalkaloidgehalt, während der ungereinigte Verdunstungsrückstand 80 % repräsentirt.

In dem Glauben, zu kurze Zeit macerirt zu haben, wurde beim folgenden Versuch die Zeit auf 12 Stunden ausgedehnt.

## 2) Cortex Chinae fuscus Java.

Gesamttalkaloidgehalt, bestimmt nach dem de Möns'schen, durch Hielbig verbesserten Verfahren, gleich 9,19 %.

50 g. feingepulverter Rinde wurden mit 500 g. der Alkohol-Chloroform-Ammoniakmischung 12 Stunden unter häufigem Umschütteln macerirt, filtrirt und die Lösung durch 50 g. Aetzkalk in drei Stunden vollkommen entfärbt. Von dem klaren Filtrat wurden 100 g., entsprechend 10 g. Rinde, verdunstet, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen. Er betrug 0,7583, musste aber ebenfalls wegen massenhaft vorhandenen Pflanzenwaxes aufgelöst, filtrirt und der Rückstand gewogen werden. Er betrug 0,1148, sodass für reine Alkaloide 0,6435 übrig blieben, was wiederum 70 % des Gesamttalkaloidgehaltes ergiebt.

## B. Aether-Ammoniakverfahren.

### 1) Cortex Chinae ruber = 7,69 %.

50 g. Rindenpulver wurden mit 500 g. der Prollius'schen Aether-Ammoniakmischung stets Stunden unter häufigem Umschüt-

teln stehen gelassen, die Lösung im bedeckten Filter schnell filtrirt, das rothgefärbte Filtrat mit 50 g. Kalkhydrat in sechs Stunden vollkommen entfärbt, filtrirt und 100 g. des Filtrates nach Prollius mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt, der Aether klar abgegossen, zweimal mit Wasser durchgeschüttelt und die vereinigten Lösungen nach Verjagung des aufgenommenen Weingeistes mit Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, bei  $110^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Es resultirten 0,5766, also 75% des Gesamtalkaloïdgehaltes.

Die Bestimmung wurde mit noch 100 g. desselben Filtrates in der nach Kissel (Pharm. Centralhalle 1881. No. 50) modificirten Weise wiederholt, dass die ätherische Lösung zur Trockne verdunstet, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure und heissem Wasser aufgenommen, vom ausgeschiedenen Harze durch Filtration getrennt und das Filtrat mit Natronlauge gefällt wurde. Der Niederschlag wurde ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Resultat 0,6704 oder 87,3% des Gesamtalkaloïdgehaltes.

Da in beiden Fällen die Fehlerquelle: Vernachlässigung der im Filtrat und in den Waschwässern gelöst gebliebenen Alkaloïdmengen, klar auf der Hand lag, so unternahm ich mit abermals 100 g. derselben ätherischen Lösung noch einmal eine modificirte Bestimmung. Ich verdunstete zur Trockne, löste mit verdünnter Schwefelsäure und heissem Wasser, liess erkalten, filtrirte, wusch das Harz gründlich aus, vereinigte Filtrat und Waschwasser und fällte mit trockner, pulverisirter Soda. Das Gemenge wurde im Wasserbade auf ca. 20 C. C. verdunstet, der Niederschlag auf einem getrockneten und gewogenen Filter gesammelt, gehörig ausgewaschen, bei  $110^{\circ}$  getrocknet und gewogen. Die gesammten Waschwässer wurden dreimal mit je 10 C. C. Chloroform gründlich durchgeschüttelt, das Chloroform durch eine Saugpipette herausgezogen, in einem engen Scheidetrichter bis zum völligen Klarwerden abstehen lassen, abgezogen und eingetrocknet. Ich erhielt jetzt:

Gefällte Alkaloïde . . . . .	0,6526
Alkaloïde aus Chloroform . . . . .	0,0958
	<hr/>
	0,7484
Davon abgezogen die Asche des Filters	
nebst Inhaltes . . . . .	0,0074
	<hr/>
	0,7410

was 96,37% des Gesamtalkaloïdgehaltes repräsentirt.

## 2) Cortex Chinae fuscus Java = 9,19 %.

Die Versuche wurden mit dieser Rinde in so eben geschilderter Weise wiederholt, nur mit dem Unterschiede, dass 18 Stunden unter Umschütteln macerirt wurde und, da die ätherische Lösung von vornherein farblos war,<sup>1</sup> die Behandlung mit Kalkhydrat fortfiel. Ich erhielt

a) nach dem Prollius'schen Ausschüttelungsverfahren	0,6183
b) nach dem Kissel'schen Verfahren . . . . .	0,7409
c) mit Natroncarbonat gefällte Alkaloide . . . . .	0,6954
Chloroformrückstand	0,1060
	<hr/> 0,8014
davon abgezogen Asche	0,0182
	<hr/> 0,7832.

Resultat bei a) = 67,3 %, bei b) 80,6 % und bei c) 85,2 % des Gesammtalkaloidgehaltes.

Da in diesem Falle bei gleicher Arbeit die Ausbeute um 10% geringer ausfiel, so konnte die Ursache nur in der einzigen Modification: Verlängerung der Macerationsdauer liegen. Es wurden daher einige Versuche in dieser Richtung gemacht. Indessen waren mein Material erschöpft und die betreffenden Ballen bereits verkauft. Alle folgenden Versuche sind daher mit anderen Rinden gemacht. Der Gesammtalkaloidgehalt der weiter benutzten Java-chinarinde ergab sich nach dem de Moens-Hielbig'schen Verfahren zu 9,396 %.

Bei einer Maceration von zwei Stunden erhielt ich

aus 100 g. Lösung . . . . .	0,9130
bei vierstündiger Maceration . . . . .	0,9362
bei sechsstündiger Maceration . . . . .	0,9104

Aus einer anderen China fusca unbekannter Herkunft:

bei 4stündiger Maceration . . . . .	0,4090
bei 6stündiger Maceration . . . . .	0,4082
bei 9stündiger Maceration . . . . .	0,4056

Aus einer anderen China rubra:

bei zweistündiger Maceration . . . . .	0,7900
bei vierstündiger Maceration . . . . .	0,8622
bei sechsstündiger Maceration . . . . .	0,8364

1) Auch die ätherischen Lösungen sämtlicher übrigen Rinden, selbst diejenige einer anderen, von mir untersuchten China rubra, waren farblos.

Endlich versuchte ich zwecks Beschleunigung des Verfahrens die Fällung, das Sammeln auf dem gewogenen Filter und das Veraschen der Alkaloide ganz zu umgehen. Nachdem einige Bestimmungen wegen zu gering bemessener Chloroformmenge kein genügendes Resultat ergeben hatten, schlug ich mit Glück folgenden bequem in einem Arbeitstage zu beendigenden Weg ein: Ich verdunstete die nach 4stündiger Maceration erhaltene Lösung, nahm mit Schwefelsäure und heissem Wasser auf, trennte das Harz durch Filtration, wusch gut nach, sammelte das Durchgelaufene in einem hohen Stöpselglase, übersättigte mit Ammoniak und schüttelte 4 bis 5mal kräftig mit 20 C.C. Chloroform aus. Der Verdunstungsrückstand wurde bei 110° getrocknet und gewogen.

3) Cortex Chinae fuscus Java = 9,396.

50 g. Rindenpulver wurden vier Stunden macerirt und je 100 g. der ätherischen Lösung a) in oben geschilderter Weise verdunstet, mit Schwefelsäure aufgenommen, mit Natriumcarbonat gefällt, die Alkaloide gewogen und der Chloroformrückstand hinzugerechnet; b) verdunstet, mit Schwefelsäure aufgenommen, Filtrat mit Ammoniak übersättigt und viermal mit 20 C.C. Chloroform ausgeschüttelt.

Resultat aus a) gefällte Alkaloide . 0,8222

Chloroformrückstand 0,1372

Summe 0,9594

aus b) Chloroformrückstand 0,9770

wovon a) 102 % und b) 104 % repräsentirt. Es wurden daher die erhaltenen Alkaloide nach Hielbig's Vorschrift in verdünnter Essigsäure gelöst, die Lösungen durch gewogene Filter filtrirt, gut nachgewaschen, das Filter bei 110° getrocknet und das ungelöst gebliebene Harz gewogen. Es betrug bei a) 0,0238 und bei b) 0,0448, welche Gewichte, von obigen abgezogen, an reinen Alkaloiden hinterlassen bei a) 0,9356 und bei b) 0,9322, welche Zahlen resp. 99,57 und 99,21 % des Gesamtalkaloidgehaltes repräsentiren.

Hieraus ergeben sich folgende Schlüsse: 1) Das Prollius'sche Aether-Ammoniakverfahren bringt, wie bereits Kissel a. a. O. erwähnt, alle vorhandenen Alkaloide in Lösung. 2) Die Macerationsdauer darf nicht weniger, aber auch nicht mehr als

vier Stunden betragen. 3) Die directe Ausschüttelung des vom Harz befreiten Auszuges mit Chloroform giebt vollkommen genaue Resultate.

Das Prollius'sche Verfahren lautet also mit meinen Modificationen folgendermaassen:

20 g. der feingepulverten Rinde werden mit 176 g. Aether, 16 g. Weingeist und 8 g. Salmiakgeist vier Stunden unter häufigem Umschütteln in einer gut verschlossenen Flasche macerirt, schnell durch ein mit einer Glasscheibe bedecktes Faltenfilter filtrirt und, wenn nöthig, durch 20 g. fein gepulverten Kalkhydrats die Lösung entfärbt. 100 g. der Lösung werden im Becherglase im Wasserbade zur Trockne verdunstet, mit heissem Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure aufgelöst, erkalten lassen und filtrirt. Nach genügendem Auswaschen des Filters werden die Flüssigkeiten (circa 40 C.C.) in einem engen Stöpselglase vereinigt, mit Ammoniak übersättigt und 4mal mit je 20 C.C. Chloroform gründlich durchgeschüttelt. Das Chloroform wird im Scheidetrichter von der mitgerissenen wässrigen Lösung abstehen lassen, im gewogenen Becherglase verdunstet, der Rückstand bei 110° getrocknet und gewogen. Das Gewicht mit 10 multiplicirt ergibt den Procentgehalt der Rinde an Alkaloiden. Bei genaueren Bestimmungen werden die erhaltenen Alkaloide in verdünnter Essigsäure gelöst, durch ein gewogenes Filter filtrirt, das ausgeschiedene Harz bei 110° getrocknet und in Abzug gebracht.

### Nachschrift.

In No. 14 der Chemiker-Zeitung von 30. März 1882 Seite 268 befindet sich ein Referat aus der schweizerischen Wochenschrift No. 9 vom 3. März 1882 über „die beste Methode zur quantitativen Bestimmung der Gesamtalkaloide in den Chinarinden von Dr. J. E. de Vrij.“ Nachdem ich mir die betreffende Nummer der Wochenschrift verschafft habe, ersehe ich, dass dieser Aufsatz eine Uebersetzung aus Haaxmann's Tijdschrift voor Pharmacie, Jan. 1882 ist. Da mir Letztere nicht zugänglich ist, so konnte ich mich nur aus der Uebersetzung überzeugen, dass de Vrij gleichzeitig mit mir zu genau denselben Resultaten in Bezug auf die Prollius'sche Methode gekommen ist wie ich, ja dass er sogar fast wörtlich dieselben Modificationen derselben empfiehlt. Wenn ich auch nachweisen kann, dass ich bereits am 14. Febr. d. J. dem hiesigen



deutschen Chemikerverein detaillierte Mittheilung meiner Untersuchung gemacht habe, so muss ich doch Herrn de Vrij die Priorität überlassen. Nur darauf will ich hier aufmerksam machen, dass hinsichtlich der Macerationsdauer ein wesentlicher Unterschied zwischen de Vrij und mir besteht, indem ich auf Grund meiner vergleichenden Versuche eine Maceration von vier Stunden für unbedingt nöthig halte, während de Vrij eine einstündige Maceration für genügend hält.

## Die Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigsaurem Natron.

Von Dr. Carl Arnold.

Es giebt wohl wenig analytische Methoden, die seit ihrem Bekanntwerden so vielfachen Verbesserungsversuchen unterworfen worden sind, wie obige Methode. Hüfner, Knop, Schleich, Dupré, Forster, Erbach, Jay, Fauconnier etc. haben sich vergebens bemüht Resultate zu erhalten, die mit den theoretischen übereinstimmen. Trotzdem hat sich der zu dieser Methode am meisten angewandte sogenannte Hüfner'sche Apparat, in weiten Kreisen verbreitet. War doch gegenüber allen anderen Bestimmungsmethoden des Harnstoffs die rasche und bequeme Bestimmung mit obigem Apparat zu verlockend, und man wird kaum einen Jahrgang einer existirenden chemischen Zeitschrift aufschlagen, ohne nicht einige Abhandlungen über obiges Thema zu finden. Auch der Apparat selbst hat die verschiedenartigsten Modificationen erlitten, ohne dass sich diese einbürgern konnten. Durch eine solche von Simpson und Keefe vorgenommene Aenderung des Apparates wurde Falk veranlasst, die Methode aufs neue zu prüfen. (Pflüger's Archiv XVI, 403.) Fast gleichzeitig veröffentlichte ich im Repertorium f. analyt. Chemie II, 4 eine Reihe von Versuchen, die ich nach einer von Quinquand in Monit. scient. XXIII, 641—79 angegebenen Methode ausgeführt hatte. Die Quinquand'sche Lauge enthielt in 100 C.C. Natronlauge 1,33 spec. Gew. 3 C.C. Brom. Die erhaltenen Resultate waren nicht günstiger, wie die nach andern Verfahren erhaltenen:

Harnstoff.	Stickstoff.	Harnstoff.
0,005 g. gab	1,81 C. C. =	0,0049 g. = 97,80 %.
0,010 - -	3,59 - =	0,0097 - = 97,00 -
0,02 - -	7,15 - =	0,0193 - = 96,50 -
0,04 - -	14,01 - =	0,0379 - = 94,80 -

Die in Hoppe-Seyler's Handbuch angegebene Hypobromitlösung enthält, wenn nach Vorschrift mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt, nur ca. 17 % Aetznatron aber 4 C.C. Brom auf 100 C.C. und ergab folgende Resultate:

Harnstoff.	Stickstoff.	Harnstoff.
0,005 g. gab	1,83 C. C. =	0,00494 g. = 98,8 %.
0,010 - -	3,65 - =	0,00986 - = 98,6 -
0,020 - -	7,25 - =	0,0196 - = 98,0 -
0,04 - -	14,49 - =	0,03916 - = 97,9 -

Mit Zunahme des Bromgehaltes steigt also die Ausbeute an Stickstoff, aber selbst durch Hypobromitlösungen die in 100 C.C. 8 C.C. Brom enthielten, wurde schon aus 0,04 Harnstoff nur noch die 98,5 % entsprechende Menge Stickstoff erhalten. Die Bestimmungen waren sowohl in dem Hüfner'schen, sowie in dem von Quinquand beschrieben und theilweise auch in dem Knop-Wagner'schen Apparate mit gleichem Resultat ausgeführt worden. Dabei hatte ich gefunden, dass das erhaltene Stickstoffvolum vermehrt ist, wenn man der Harnstofflösung vor der Zersetzung mindestens 10 C.C. Natronlauge 1,33 spec. Gew. zusetzt, und dass eine Vermehrung der Kalilauge das Resultat nicht erhöht, (l. c. pag. 7.) Falk ist es nun in der That gelungen, mit dem Simpson'schen Apparate eine vollständige Zersetzung von 0,10 g. in 5 C.C. Wasser gelöst, Harnstoff zu bewirken und zwar mit einer aus 4 C.C. Brom in 100 C.C. enthaltenden Hypobromitlösung, während ich mit einer gleichen Lösung schon bei 0,04 Harnstoff 2,1 % zu wenig erhielt. An einer so grossen Differenz konnte die verschiedene Construction der Apparate nicht Schuld sein, ich musste das günstige Resultat Falks in der Vermischung der Harnstofflösung mit Natronlauge vor der Zersetzung suchen. Falk sah sich zu einer solchen Vermischung dadurch veranlasst, dass 1) die Harnstofflösung in seinem Apparate in der schweren Bromlauge sofort zum Theil unzersetzt in die Höhe stieg, so in den Eludiometer und zum Theil in die Wanne gelangte; 2) beim Mischen von Natron- resp. Bromlauge mit Harnstofflösung, da in letzterer absorbirte Luft entweicht; 3) beim Mischen zweier Natronlaugen von sehr ver-

schiedenem spec. Gewichte, oder beim Vermischen von Natronlauge mit Wasser bedeutende Gasentwicklung stattfindet.

## I.

Es war nun die Aufgabe dieser Arbeit zu prüfen, ob der Hüfner'sche Apparat dieselben Resultate giebt, wie der Simpson'sche, welcher bedeutend complicirter, zerbrechlicher, schwerer zu handhaben und theurer ist, und ferner ob der Alkaligehalt der Lösungen allein die günstigen Resultate herbeiführte.

## A.

Gasvolum auf 0° C. und 760<sup>0</sup> mm. ohne Reduction des B. auf 0° C. 0,10 g. Harnstoff giebt bei 0° C. und 760 mm. theoretisch 37,14 C.C. Stickstoff.

Harnstoff.	Kalilauge.	Stickstoff.
0,10 g. = 5 C.C. + 12,5 spec. Gew. 1,30		gaben 36,10 C.C. = 97,20 %.
0,10 - = 5 - + 12,5 - - 1,35 -		36,35 - = 97,86 -
Bromlösung aus		
100 C.C. Kalilauge 1,20 spec. Gew. + 4,5 Brom.		
100 - - - 1,28 - - + 4,5 -		

## B.

Bei den folgenden Versuchen wurden stets 5 C.C. der Harnstofflösung mit 12,5 C.C. Kalilauge 1,48 spec. Gew. gemischt (spec. Gew. 1,36.) Die Bromlauge wurde aus 100 C.C. Kalilauge 1,33 spec. Gew. und 4,50 C.C. Brom erhalten (spec. Gew. 1,40.) Bei Versuch 3, 4, 11 wurde 6,5 % Brom enthaltende Lauge benutzt. Die Lauge wurde jeden Tag frisch bereitet und war nie älter wie 10 Stunden.

Harnstoff.	Stickstoff.
1) 0,10 g. gab	36,50 C.C. = 98,27 %.
2) 0,10 - -	36,55 - = 98,43 -
3) 0,10 - -	36,55 - = 98,43 -
4) 0,075 - -	27,60 - = 99,09 -
5) 0,075 - -	27,65 - = 99,28 -
6) 0,075 - -	27,55 - = 98,92 -
7) 0,050 - -	18,50 - = 99,62 -
8) 0,050 - -	18,55 - = 99,90 -
9) 0,050 - -	18,50 - = 99,62 -
10) 0,050 - -	18,50 - = 99,62 -
11) 0,050 - -	18,60 - = 100,16 -

Zu einem Theile der Versuche war mein Apparat nur insofern verändert, als das zur Aufnahme des Harns dienende kleine Gefäß,

vor der Lauge, soviel bauchig erweitert worden war, um das durch Zusatz der Natronlauge vergrößerte Harnvolum aufnehmen zu können; dasselbe fasste genau 17,5 C.C. Die Wiederholung der Versuche fand in dem folgendermaassen veränderten Apparate statt. Um an Bromlauge zu sparen, wurde das grosse, gewöhnlich 100 C.C. enthaltende Gefäss vor der Lampe zusammenfallen lassen, so dass sein Inhalt nur noch ca. 35 C.C. betrug. Das zum Eudiometer führende sehr weite Rohr wurde auf 3,5 C.C. verlängert und durch einen Gummistopfen in die Glasschale eingeschoben. Nachdem das Eudiometer mit Bromlauge gefüllt und aufgesetzt war, wurde das Rohr durch den Gummistopfen nahezu 3 C.C. tief in den Eudiometer geschoben, wodurch ein Uebertreten von mitgerissenem Harn in die Schale besser verhindert wird. Sobald in der Schale Gasentwicklung oder wolkige Trübung wahrnehmbar wird, ist der Versuch verloren. Da das häufige Benetzen der Finger mit Bromlauge beim Aufstellen des Eudiometers sehr unangenehme Wirkungen hat, so benutzt man besser ein oben mit Glashahn versehenes, kurzes Eudiometer, welches man leer in die mit Lauge gefüllte Schale setzt und durch Verbindung des Hahns mit der Wasserluftpumpe vollsaugt. (Apparate und Eudiometer in dieser Anordnung liefert in trefflicher Ausführung „Marquarts Lager chem. Utensilien in Bonn.“) Wird zum Füllen des Eudiometers Kochsalzlösung genommen, so fallen aus den oben sub 3 erwähnten Gründen die Resultate viel höher aus. Die Differenz der specifischen Gewichte der Lauge in dem obern und untern Gefässe des Apparates betrug bei meinen Versuchen nicht mehr wie 0,04 — 0,06, da sonst beim Vermischen derselben gleichfalls Gasentwicklung stattfindet. Die vorstehenden Versuche ergeben demnach,

1) dass die Zersetzung des Harnstoffs begünstigt wird durch einen Gehalt seiner Lösung an Aetzkalkalien, und dass die Zersetzung zunimmt mit der Zunahme des Gehaltes der Lösung an Alkalihydrat;

2) dass eine Vermehrung des Bromgehaltes über 45 C.C. im Liter die Resultate nicht mehr erhöht, (übereinstimmend mit Falk) sobald die Bromlauge einen bestimmten Gehalt an Alkalihydrat besitzt;

3) dass eine Vermehrung des Alkaligehaltes der Bromlauge bedeutend bessere Resultate liefert, wie eine Vermehrung des Bromgehaltes;

4) dass der Hufner'sche Apparat erst bei Anwendung von 1% Harnstofflösungen die gleich günstigen Resultate liefert wie der von Falk geprüfte Simpson'sche. Ich suche den Vortheil des Simpson'schen Apparates darin, dass dort die alkalische Harnstofflösung zu einem grossen Ueberschusse Bromlauge tropfenweise eingelassen werden kann, und sofort vollständig zersetzt wird, während beim Hufner'schen Apparate die alkalischen Flüssigkeiten sich nach dem Oeffnen des Hahnes nur allmählich mischen, resp. die Zersetzung nur an der Berührungszone und sehr langsam stattfindet.

## II.

Es kommt wohl sehr selten vor, dass eine Harnstoffbestimmung im wahren Sinne des Wortes auszuführen ist. Sollte dies der Fall sein, so wird sich hierzu nur die Bunsen-Salkowski'sche Methode eignen. Wenn wir bei den meisten Untersuchungen von einer Harnstoffbestimmung sprechen, so haben wir dabei fast ausnahmslos eine Bestimmung aller stickstoffhaltigen Bestandtheile des Harns im Auge. Nun ist es schon lange bekannt, dass bei der Einwirkung von unterbromigsaurem Natron auf Harn nicht nur der Harnstoff, sondern auch viele andere normale und abnorme stickstoffhaltige Bestandtheile, wie Kreatinin, Harnsäure, Ammoniumsalze etc. ihren Stickstoff zum Theil in Gasform abgeben. Aus diesem Grunde kann die Methode nicht zur Bestimmung des Harnstoffes allein dienen, wohl aber wäre es möglich, dass sie für eine Harnstoffbestimmung im Sinne der Liebig-Pflüger'schen Methode anwendbar wäre. Falk hat die von verschiedenen Forschern nach der Hufner'schen Methode und durch direkte Bestimmung mittelst Natronkalk erhaltenen Stickstoffmengen zusammengestellt und in Folge der fast 9% niedrigeren Resultate der Hufner'schen Methode diese zu wissenschaftlichen Untersuchungen unbrauchbar erklärt. Vergleichende Untersuchungen zwischen der Liebig-Pflüger'schen und Hufner'schen Methode sind mir nicht bekannt. Da nun die von Falk angeführten, vergleichenden Untersuchungen zu einer Zeit vorgenommen wurden, wo die Hufner'sche Methode noch mehrere Procente zu niedere Resultate gab, so hielt ich es für lohnenswerth, die Resultate der Stickstoffbestimmung des Harns nach Varrentrapp-Will, Liebig-Pflüger und Hufner-Knop festzustellen.

## Bestimmungen des Stickstoffs im Menschenharn:

Mit Natron- kalk.	Nach Liebig - Pflüger.	Nach Hüfner, (Falk-Arnold).
In 100 C. C. Harn sind enthalten Stickstoff:		
1) 1,344 g.	1,3275 g. = 98,77 %	1,2525 g. = 93,19 %.
2) 1,540 -	1,5380 - = 99,87 -	1,430 - = 92,85 -
3) 1,425 -	1,415 - = 99,29 -	1,310 - = 91,92 -
4) 1,1200 -	1,130 - = 100,89 -	1,035 - = 92,41 -
5) 1,440 -	1,420 - = 98,61 -	1,326 - = 92,08 -

Die Resultate der Analyse mit Natronkalk sind als Einheit angenommen. Die Liebig-Pflüger'sche Normallösung erforderte 11,5 C. C. Normalsodalösung auf 20 C. C. Die Hüfner'sche Methode wurde mit Laugen derselben Concentration wie in den Versuchen B. 1 — 6 ausgeführt. Der Harn ward stets soweit verdünnt, dass sein Harnstoffgehalt 1 % nicht überstieg, die erhaltenen Resultate also die günstigsten sein mussten. Beim Vergleichen der Resultate sind sofort die niedrigen Resultate nach der Hüfner'schen Methode auffallend. Während die Bestimmungen nach Liebig-Pflüger im Mittel 99,48 % des direct gefundenen Stickstoffs ergaben, zeigen die nach Hüfner im Mittel 92,49 %, also nahezu 7 % unter dem wahren Werthe. Wir sehen also, dass die Hüfner'sche Methode auch jetzt in ihrer ganzen Vollkommenheit sich zu genauen wissenschaftlichen Untersuchungen nicht eignet, und wir den Falk'schen Anschauungen nur beistimmen können. Es bestätigt sich ferner aufs neue meine schon im Repertorium für analyt. Chemie II, 6. ausgesprochene Ansicht, dass die Liebig-Pflüger'sche Methode gegenwärtig die einzige, allerdings sehr umständliche Methode ist, die an Stelle der directen Stickstoffbestimmung treten darf.

Hannover, chemisches Laborator. d. kgl. Thierarzneischule.

## Eigenthümliches Verhalten des salzsauren Chinins.

Von Dr. Vulpus in Heidelberg.

Daran gewöhnt, beim Bezug von Chemikalien vor der eigentlichen Prüfung die sogenannten Identitätsreactionen anzustellen, wollte ich mich jüngst mit Hülfe von Silbernitrat überzeugen, dass frisch angekommenes Chininsalz auch das gewollte Hydrochlorat sei. Dabei schien es mir, als ob eine gewisse Verzögerung in der Bildung des Chlorsilbers stattfinde und es wurde deshalb die Reac-

tion noch einigemal wiederholt, um über die Richtigkeit der ersten flüchtigen Beobachtung Sicherheit zu gewinnen. In der That stellte es sich dabei heraus, dass beim Vermischen der Lösungen von salzsaurem Chinin und Silbernitrat unter gewissen Umständen kein Niederschlag entsteht.

In erster Reihe ist auf gehörige Verdünnung der beiden Lösungen zu achten, damit nicht so leicht an irgend einer Stelle der Flüssigkeit sich ein Ueberschuss von Silbernitrat befindet, denn sobald einmal hierdurch eine Chlorsilberfällung veranlasst worden ist, lässt sich dieselbe durch nachherige Einwirkung von überschüssigem Chininsalz kaum wieder in Lösung bringen. Man wird also zu der in wirbelnder Bewegung gehaltenen Lösung des Chininsalzes die Silbernitratlösung tropfenweise hinzufügen müssen. Würde man zu der ruhig stehenden Chininsolution einen einzigen Tropfen Silbernitratlösung etwa an der Wand des schief gehaltenen Glases hinabfließen lassen, so umgiebt sich derselbe auf seinem Wege durch die Chininlösung alsbald mit einer dicken Wolke von Chlorsilber, welche man durch nachheriges Umschütteln wohl zur Vertheilung in der Flüssigkeit, aber nicht mehr zur klaren Lösung bringen kann. Dagegen kann man unter Beobachtung der angegebenen Vorsichtsmaassregeln zu 50 g. einer einprocentigen Lösung von salzsaurem Chinin allmählich über 10 g. einer gleich starken Silbernitratlösung hinzufügen, bis eine ausgesprochene Chlorsilberfällung eintritt. Es hat hiernach den Anschein, als ob das Chlorsilber im Stande sei, wenigstens im Entstehungs Augenblick mit Chininhydrochlorat eine in viel Wasser lösliche Doppelverbindung nach Art der bekannten Doppelverbindungen des Platinchlorids einzugehen. Andererseits scheint jedoch diese Eigenthümlichkeit, wenn auch vielleicht nicht gerade auf das salzsaure Chinin allein, so doch immerhin auf bestimmte Alkaloide beschränkt zu sein, wenigstens ist das Verhalten des Morphinhydrochlorats gegen salpetersaures Silber vollständig von dem eben beschriebenen verschieden, denn schon der erste Tropfen einer Silbersolution bringt in seiner Lösung einen dicken Niederschlag von Chlorsilber hervor.

---

## B. Monatsbericht.

**Naphatalin als Antiscabiosum.** — Die günstigen Erfolge, die mit dem von Kaposi in Wien empfohlenen Naphtol (Archiv, Band 219, Seite 119) bei verschiedenen Hautkrankheiten erzielt werden, wurden für Fürbringer in Jena Veranlassung, das dem Naphtol so nahe stehende Naphtalin auf seine Verwendbarkeit als Antiscabiosum zu prüfen. Verf. ist zu sehr befriedigenden und zu weiteren Versuchen ermunternden Resultaten gelangt. Bei der Anwendung von kleinen Dosen ausgehend, konnte die Gesamtmenge pro Person und Kur bis zu 100—150 g. einer 10—12procentigen öligen Lösung des Naphtalins gesteigert werden, ohne dass erhebliche Reizerscheinungen auftreten und nur ein einziges Mal unter 50 Fällen konnte leichte, rasch wieder schwindende Albuminurie nachgewiesen werden. Als Vehikel benutzte Verf. das Leinöl, das in der Wärme des Naphtalin leicht löst; bei einem Gehalt von 12 Procent scheiden sich in der Kälte geringe Mengen wieder aus, die unbedenklich mit verrieben werden können.

Nach einem die Kur eröffnenden Bade genügt 3 bis 4malige Einreibung innerhalb 24 bis 36 Stunden, um in den meisten Fällen Heilung zu erzielen. — Neben der unschädlichen, wenig belästigenden und sauberen Anwendung verdient das Naphtalin besonders da, wo es auf Billigkeit ankommt, wie in Hospitälern, weiter versucht zu werden. Für sehr empfehlenswerth hält Verf. endlich die Verwendung des Naphtalins als eines desodorisirenden, nicht hygroscopischen und sauberen Streumittels für Aborte und Krankenräume an Stelle der Karbolpulver etc. (*Berl. klin. Wochenschr.*, 1882. No. 10.)  
G. H.

**Aqua traumatica Sendneri.** — Als Ersatz des Bleiwassers und der Bleisalbe, welche, mehrere Tage fortgesetzt angewendet, leicht Intoxicationen herbeiführen können, wird in der Pharm. Centralh. (1882, No. 12) eine Aqua traumatica von folgender Zusammensetzung empfohlen:

Rp. Cinchonini sulfurici 1,0  
Aluminis 2,0  
In pulverum redactis admisceo  
Aquae destillatae 200,0  
Tincturae Opü 5,0  
Tincturae Benzoes 20,0.



Umgeschüttelt in jauchige Wunden einzuführen mittelst Charpie oder Spritze, oder auf weicher Leinwand. Dies Wundwasser wirkt nicht nur desinficirend, sondern auch schmerzlindernd und heilend.  
G. H.

**Radix Helenii als Expectorans und Sedativum** bei den Erkrankungen der Luftwege. De Korab hat die früher als Arzneimittel sehr geschätzte, jetzt aber nur wenig mehr benutzte Alantwurzel neuerlich einer eingehenden Prüfung bezüglich seiner physiologischen und therapeutischen Eigenschaften unterzogen. Die Alantwurzel enthält das indifferente, stärkemehlartige Inulin, das durch Säuren etc. in Dextrin und eine linksdrehende Zuckerart umgewandelt wird, ferner das Helenin oder den Alantcampher und ein flüchtiges scharfes Oel. Das Helenin ist nach Verf. ein Stomachicum, setzt die Reflexerregbarkeit herab und wirkt antispasmodisch; da es vollständig durch die Lungen ausgeschieden wird, ist seine sedative Wirkung auf die Respirationsorgane leicht erklärlich. Das flüchtige Oel regt kräftig die Expectoration an.

Verf. empfiehlt die Alantwurzel ihrer sicheren, raschen Wirkung und ihrer völligen Unschädlichkeit halber bei catarrhalischem Asthma, bei chronischer Bronchitis, überhaupt bei allen Erkrankungen der Respirationsorgane, bei denen es darauf ankommt, kräftige Expectoration hervorzurufen und gleichzeitig beruhigend zu wirken. (*Durch med. Centr.-Zeit.*, 1882. No. 16.) G. H.

**Ueber den Gehalt verschiedener Futtermittel an Stickstoff in Form von Amiden, Eiweiss und Nuclein.** — W. Klinkenberg hat nach den von Stutzer und Fassbender angegebenen Methoden Bestimmungen über den Gehalt der Futtermittel an Nichteiweiss, verdaulichem und unverdaulichem Eiweiss ausgeführt und die Resultate in einer Tabelle zusammengestellt. Vom Gesamtstickstoffe waren durch Kupferoxyd

	nicht fällbar (Amide) Nitrate etc.	fällbar (Eiweissstoffe) und durch sauren Magensaft	
		verdaulich	unverdaulich
Mohnkuchen . .	6,49 %	82,17 %	11,34 %
Sesamkuchen . .	1,53 -	92,06 -	6,41 -
Sojabohne . . .	9,53 -	86,18 -	4,29 -
Erdnusskuchen .	4,54 -	90,91 -	4,55 -
Leindotter . . .	8,53 -	78,89 -	12,58 -
Rapskuchen I. .	12,77 -	74,46 -	12,77 -
- II. . .	8,33 -	79,33 -	12,34 -
- III. . .	9,23 -	76,80 -	13,97 -
Koprakuchen . .	6,74 -	85,75 -	7,51 -
Baumwollsaamen .	4,35 -	86,97 -	8,68 -

	nicht fällbar (Amide) Nitrate etc.	fällbar (Eiweissstoffe) und durch sauren Magensaft	
		verdaulich	unverdaulich
Reismehl I. . .	7,07 -	72,27 -	20,66 -
- II. . .	5,77 -	77,09 -	17,14 -
Biertrüber . . .	— -	79,83 -	20,17 -
Fleischfuttermehl	4,53 -	93,30 -	2,17 -

(Zeit. f. physiol. Ch. durch Repertor. anal. Chem. 1882. No. 6.)  
G. H.

**Ueber den Sauerstoffgehalt natürlicher Wässer, verglichen mit ihrem Gehalte an organischer Substanz.** — Th. Weyl und X. Zeitler prüften experimentell die nahe liegende Frage, ob mit steigendem Gehalte an organischer Substanz der Gehalt eines Wassers an Sauerstoff abnehme.

Der Sauerstoff im Wasser wurde zu diesem Behufe mit unterschwefligsaurem Natron in einer Wasserstoffatmosphäre bestimmt, die organischen Substanzen nach Kubel mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung (die Verfasser halten bei letzterem Verfahren mindestens 20 Min. langes Kochen für nothwendig).

Es zeigte sich und ist aus nachstehender Tabelle ersichtlich, dass freier Sauerstoff und organische Substanz nicht in bestimmten Beziehungen zu einander stehen, wie auch, dass der Gehalt an gasförmigem Sauerstoff kein Maass für die Güte eines Wassers abzugeben vermag.

No.	Sauerstoff in C.C. pro Liter Wasser auf 0° und 760 mm. reducirter Werth.	K-Perman- ganat pro 100,000 Theile Wasser.	Bemerkungen. Alle Wässer in Erlangen geschöpft.
I	4,4207	?	Wasserleitung.
II	3,4915	2,291 (!)	Gutes, etwas mattes Trinkwasser
III	3,3404	0,395	Ungenießbares Wasser
IV	3,2845	0,26	Schlechtes Wasser
V	3,1895	1,185 (!)	Schlechtes Wasser
VI	2,4955	0,92	Ungenießbares Wasser
VII	2,1392	3,42	Ungenießbares Wasser
			Völlig ungenießbares Wasser

aus verschiedenen  
Brunnen.

Weitere Versuche zeigten auch, dass der Sauerstoffgehalt eines und desselben Wassers keine constante Grösse ist, sondern

ziemlich erheblich schwankt. (*Zeit. f. physiol. Chem. durch Pharm. Centralh.*, 1882. No. 13.) G. H.

**Neuer Indicator für Alkalimetrie.** — Schon vor längerer Zeit hatte Lunge an Stelle des Lackmus als Indicator für die Alkalimetrie des Dimethylanilinorange (von Th. Schuchardt in Görlitz fabricirt) empfohlen, mit welchem man kohlensaure Alkalien in der Kälte ganz scharf austitriren kann, ohne dass gleichzeitig vorhandene Schwefelalkalien oder unterschwefligsaure Salze dabei irgendwie stören; als Probesäure darf man jedoch nicht Oxalsäure, sondern nur Mineralsäuren anwenden. Neuerdings ist von Degener ein neues Reagens empfohlen worden, welches gestatten soll, Aetzalkalien für sich zu titriren, indem es Salze derselben, selbst die kohlensauen, anders als freie Alkalien färbt. Dieser neue Indicator ist das Phenacetolin, welches man durch mehrstündiges Erhitzen gleicher Moleküle Phenol, concentrirter Schwefelsäure und Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler und schliessliches Eindampfen zur Trockne als eine braune Masse erhält, die sich in Alkohol mit grüner Farbe auflöst. Diese dunkelgrüne Flüssigkeit bildet den Indicator; sie nimmt mit Aetzalkalien eine blassgelbe Farbe an, während sie mit kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden sattrothe Verbindungen bildet. Wenn man also z. B. zu einem Gemisch von Baryumhydrat und Baryumcarbonat einige Tropfen Phenacetolinlösung setzt und allmählich verdünnte Säure zufügt, so wird die Farbe immer intensiver roth, bis aller Aetzbaryt verschwunden ist und die Säure den kohlensauren Baryt anzugreifen beginnt, worauf weiterer Zusatz die Farbe momentan verschwinden lässt.

Wenn man käufliche kaustische Soda, die stets Natriumhydroxyd und Natriumcarbonat nebeneinander enthält, nach dieser Methode titriren will, so setzt man der Lösung derselben einige Tropfen Phenacetolinlösung hinzu bis zur kaum merklichen Gelbfärbung. Lässt man nun Normalsäure zufließen, so schlägt die Farbe, sobald alles Aetznatron gesättigt ist, deutlich in schwach Rosa um, worauf man alsbald abliest. Die nächsten Tropfen machen das Roth ganz stark und bestätigen so die Richtigkeit der ersten Ablesung. Das an der Einlaufsstelle eintretende Gelbwerden bleibt unberücksichtigt, so lange die Flüssigkeit beim Schütteln sofort rosa und dann wieder fast farblos wird; wenn sie dauernd schwach rosa bleibt, ist alles Natriumhydroxyd gesättigt und nur Natriumcarbonat übrig. Man setzt nun mehr Säure zu, wobei die Farbe erst stark roth und gegen das Ende zu gelbroth wird. Im Augenblicke, wo auch alles kohlensaure Alkali gesättigt ist, geht das Roth ganz plötzlich und scharf in Goldgelb über ohne allen Stich ins Rothe. Man erfährt somit durch die Ablesung beim Eintritt der bleibenden Rothfärbung die Menge des Aetznatrons, durch diejenige bei der

Zerstörung der Rothfärbung die Menge des Natriumcarbonats.  
(*Dingler's polyt. Journ.* Bd. 243. Heft 5.) G. H.

**Der giftige Bestandtheil von *Illicium religiosum*** (falscher Sternanis, Sikimifrüchte), so wie das ätherische und fette Oel desselben sind von J. F. Eykmann (Pharm. Ztg. f. Russl.) untersucht worden.

Zur Darstellung des giftigen Principes wurden die Samen gepulvert, durch Ausziehen mit Petroläther vom fetten Oele befreit; dann im Deplacirapparat mit 1% Essigsäure haltendem 75(volum-)procentigem Alkohol macerirt und nach dem Ablassen der Flüssigkeit mit 75procentigem Alkohol deplacirt. Der Auszug wurde verdampft, die rückständige Extractmasse mit etwas Eisessig erwärmt und zu dem Gemische nach und nach so viel Chloroform zugesetzt, bis nichts mehr gefällt wurde. Die Chloroformlösung, welche nur schwach gelb gefärbt war, wurde abfiltrirt, und die Operation mit der zurückbleibenden Masse noch mehrmals wiederholt. Die Auszüge hinterliessen nach dem Verdunsten einen amorphen gelben Rückstand, welcher, in warmem Wasser vertheilt, in demselben zu gelben Oeltropfen schmolz und sich schwierig löste. Der wässrige Auszug reagirte stark sauer und gab mit Kaliumquecksilberjodid weisse Trübung. Mit Salzsäure erwärmt, entstand unter Entwicklung eines charakteristischen Geruches eine blauviolette bis grünliche Färbung. Zur weiteren Reinigung wurde der amorphe gelbe Rückstand mit wenig Wasser ausgezogen, die filtrirte Lösung mit Petroleumäther ausgeschüttelt, die wässrige Lösung mit Kaliumcarbonat versetzt und dann mit Chloroform ausgeschüttelt. Letzteres lieferte nach der Verdunstung einen wenig gelben, amorphen Rückstand, welcher mit Salzsäure übergossen, im Verlaufe eines Tages krystallinisch wurde. Die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigten Krystalle erwiesen sich als das giftige Princip der Sikimifrüchte, vom Vf. Sikimin genannt. Unter dem Mikroskope zeigt sich das Sikimin in Form sternförmig gruppirter, spitziger Krystalle, zuweilen auch in Säulenform. Die Krystalle sind hart, schwer, lösen sich schwierig in kaltem, besser in heissem Wasser, Aether und Chloroform, leicht in Alkohol und Eisessig, nicht in Petroleumäther; in Alkalien nicht merklich besser, als in Wasser. Sie reducirten auch in der Siedehitze alkalische Kupferlösung nicht, ebensowenig nach dem Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Die noch etwas unreinen Krystalle schmolzen bei etwa 175° C., stärker erhitzt färbten sie sich rothbraun unter Verbreitung eines besonderen Geruches, zuletzt verkohlten sie. Die wässrige Lösung gab mit Kaliumquecksilberjodid schwache, im Ueberschuss des Reagens lösliche Trübung. Die Lösung in Chloroform hinterliess nach dem Verdunsten einen amorphen Rückstand. In einer kleinen Probe konnte Stickstoff

nicht nachgewiesen werden. (*Durch Zeitschr. f. analyt. Chemie* XXI, 1.) G. H.

**Beschleunigte Verbrennung der Kohle.** — Die Einäschung organischer Substanzen geht nach E. Johanson viel schneller von Statten unter Anwendung folgenden Handgriffs. Ist die organische Substanz glühend geworden, so hebt man den Tiegel von der Flamme, lässt abkühlen, bis die Kohle nicht mehr glimmt, glüht wieder und wiederholt diese Procedur eventuell noch mehrmals. Verf. erklärt sich diese beschleunigte Verbrennung dadurch, dass die Kohle beim Abkühlen in ihren Poren sich mit Sauerstoff aus der Luft anfüllt, der dann wesentlich zur Verbrennung beiträgt. Filter z. B. verbrennen in wenigen Minuten. (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, 1882. No. 7.) G. H.

**Chemische Untersuchung des Tanacetum vulgare.** — Oscar Leppig hat im Pharmac. Institut der Universität Dorpat sowohl die Blüten, wie das Kraut des Tanacetum vulgare einer sehr eingehenden Untersuchung unterworfen. Um den dem Rainfarn eigenthümlichen Bitterstoff, das Tanacetin, zu gewinnen, operirte er zuerst nach der von Homolle angegebenen Methode, fand dieselbe aber wenig ausgiebig (10 Pfund Blüten ergaben nur 0,9124 g.), während er nach seinem eignen Verfahren aus demselben Quantum Blüten 2,193 g. erhielt. Das Tanacetin bildet eine amorphe, braune, sehr hygroskopische, stickstofffreie Substanz von stark bitterem an Weidenrinde erinnernden, nachher kühlend ätzendem Geschmack; auf Platinblech erhitzt, entwickelt es einen angenehmen blüthenähnlichen Geruch und verbrennt schliesslich unter Hinterlassung einer sehr geringen Menge Asche. Mit concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, löst es sich mit gelbbrauner Farbe, wird bald braunroth und geht nach einiger Zeit in Blutroth über. Aus den Resultaten der Elementaranalyse berechnet sich für das Tanacetin die Formel  $C^{11}H^{16}O^4$ .

Da es möglich erschien, dass in den Blüten des Rainfarn auch Santonin enthalten sein könne, wurden darauf bezügliche Versuche angestellt; dieselben ergaben jedoch ein negatives Resultat. Auch gelang es dem Verf. nicht, die von Peschier beschriebene Tanacetsäure zu erhalten, er nimmt vielmehr an, dass es Peschier mit einem Gemenge von organischen Säuren oder, wie auch Husemann und Gmelin meinen, mit Aepfelsäure zu thun gehabt hat. Dagegen gelang es ihm, die gerbsäureartige Substanz des Rainfarn zu isoliren, für die er den Namen Tanacetumgerbsäure vorschlägt. Dieselbe stellt ein dunkelbraunes, schwach adstringirend schmeckendes, schwach sauer reagirendes, in Wasser klar lösliches, in Alkohol und Aether unlösliches Pulver dar; mit Eisenoxyduloxyd giebt sie einen grünen und mit Eisenoxyd einen braungrünen Nieder-

schlag, durch Eisenoxydul wird sie prachtvoll grün gefärbt. Durch Kochen mit verdünnter Säure wird sie in Zucker und Catechin gespalten, ihre Formel ist  $C^{23}H^{29}O^{31}$ .

Ausserdem konnte Verf. sowohl in den Blüten, wie im Kraute noch nachweisen Spuren von Gallussäure, ätherisches Oel (in den Blüten 1,49 Proc., im Kraut 0,66 Proc.), Pflanzenfett (Blüten 1,60 Proc., Kraut 1,02 Proc.), eine wachsartige Substanz (Blüten 2,40 Proc., Kraut 3,01 Proc.), Schleim, Eiweissstoffe, Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Spuren von Oxalsäure, eine linksdrehende Zuckerart, Harz, Metarabinsäure, eine parabinartige Substanz, Thomson's Holzgummi u. s. w. (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, 1882. No. 8—10.) G. H.

**Um das schwefelsaure Eisenoxydul vor Oxydation zu schützen** hatte E. Johanson (*Archiv*, Bd. 18, Seite 212), entgegen allen seitherigen Vorschriften, angerathen, dasselbe nicht in verschlossenen Gefässen aufzubewahren, weil das Eisenoxydulsalz auf die in dem Gefässe eingeschlossene Luft ozonisierend wirke und die nach und nach sich bildende Oxydmenge um so höher steige, je luftdichter der Verschluss der Gefässe sei. W. Rietzel (*Pharm. Centralh.*, 1882. No. 12) erblickt dagegen den Grund der Oxydation des Eisenvitriols, wie seither einzig und allein in dem mehr oder minderen Feuchtigkeitsgehalt desselben. Gut abgetrockneter Eisenvitriol, besonders der durch Weingeist gefällte, hält sich in verschlossenen Gefässen vortrefflich, es bleibt sogar, trocken, Ozon enthaltende Luft wirkungslos auf denselben; aber die Feuchtigkeit, die dem Salze anhängt, oder feuchte Luft disponiren das Salz zur Oxydation. Es wird daher immer am zweckmässigsten bleiben, den Eisenvitriol gut zu trocknen und ihn dann in dicht verschlossenen Gefässen aufzubewahren. Uebrigens lässt sich ein mit Weingeist gefällter, bei der Aufbewahrung gelblich gewordener Eisenvitriol durch mässige Insolation unter Umrühren wieder normalfarbig machen (allerdings unter theilweisem Verlust von Krystallwasser), auch hört derselbe auf, Sauerstoff an der Luft aufzunehmen, sobald er nur noch  $6H^2O$  enthält. G. H.

**Zur raschen und einfachen Darstellung von Sauerstoff** empfiehlt M. Voracek (*Rundschau*, No. 7), etwas übermangansaures Kali mit Wasserstoffsuperoxyd zu übergiessen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur entwickeln sich reichliche Mengen von Gas; die Bereitung ist im Vergleich zu der aus chloresurem Kali u. s. w. ganz ungefährlich, erfordert gar keine Umstände, kann vielmehr in jedem Medicinglase vorgenommen werden. Wenn Wasserstoffsuperoxyd bequem zur Hand ist, ist diese Methode der Sauerstoff-Bereitung schon empfehlenswerth.

Die „Industrie-Blätter“ (No. 15) bemerken hierzu, dass man Sauerstoff auf kaltem Wege ebenso gut und wohlfeiler aus dem

käuflichen Baryumsuperoxyd bereiten kann. Man versetzt zu diesem Zwecke eine gesättigte Kaliumbichromatlösung mit einem gleichen Volum Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. und setzt beispielsweise 100 C. C. dieser Mischung zu 15 g. Baryumsuperoxyd. Es beginnt sofort reichliche Sauerstoffentwicklung, welche durch gelindes Schütteln noch beschleunigt wird. Statt des doppelt chromsauren Kalis kann auch übermangansaures Kali angewandt werden, doch ist ersteres wegen seiner Billigkeit und grösseren Löslichkeit vorzuziehen.

G. H.

**Schwer verbrennliche Körper** werden nach W. Demel bei der Elementaranalyse immer sicher und vollständig verbrannt, wenn man die im Schiffchen befindliche Substanz mit etwa der dreibis vierfachen Gewichtsmenge an vorher ausgeglühtem Platinmohr oder Platinschwamm überdeckt. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 604.)

C. J.

**Bildung von Legirungen durch Druck.** — Wie W. Spring schon früher fand, gehen Körper, welche verschiedene allotropische Zustände aufweisen, von einem Zustand in den andern über, wenn man sie im Zustande ihrer geringsten Dichtigkeit zusammenpresst; so gehen z. B. der plastische und der prismatische Schwefel in octaëdrischen über, das gelbe  $\text{HgJ}^2$  in das rothe krystallinische u. s. w. Spring folgert hieraus, dass die Materie den Zustand einnimmt, welcher dem Volumen, welches die Materie einzunehmen gezwungen ist, entspricht.

Als scharfe Bestätigung dieses Satzes dient die Bildung von Legirungen durch Druck; würde sich hierbei keine Legirung bilden, also die Metalle sich nur innig mischen, so dürfte sich der Schmelzpunkt der angewandten Substanzen nicht ändern, entsteht aber eine Legirung, so muss der Schmelzpunkt sinken. Ein grobes Pulver aus Feilspänen von Wismuth, Cadmium und Zinn, im Verhältniss der Wood'schen Legirung gemischt, wurde einem Drucke von 7500 Atmosphären ausgesetzt, der erhaltene Block wurde noch einmal durch Feilen gepulvert und dann das Pulver demselben Druck von neuem ausgesetzt. Der so erhaltene Metallblock entsprach vollständig der Wood'schen Legirung, er schmolz, in auf 70° erwärmtes Wasser gebracht, sofort. Auf dieselbe Weise wurde auch die Rose'sche Legirung aus Blei, Wismuth und Zinn enthalten. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 15, 595.)

C. J.

**Das specifische Gewicht** von flüssigem Stahl fand Petruschewsky zu 8,05; es ist also höher als das des festen Stahls. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 6, 145.)

C. J.

**Vorkommen von Allantoïn und Asparagin in jungen Baumblättern.** — E. Schulze und J. Barbieri bestätigen die Angabe von Borodin über das Vorkommen von Asparagin in den Blattknospen vieler Holzgewächse. Sie machten gleichzeitig die Entdeckung, dass in jungen Platanenblättern Allantoïn vorhanden ist, in besonders reichlichem Maasse, wenn die mit Knospen besetzten Zweige im April abgeschnitten, mit dem untern Ende in Wasser gestellt und so bei Zimmertemperatur belassen wurden, bis die aus den Knospen hervorbrechenden Sprossen kein Wachstum mehr zeigten. In diesem Falle schwankte der Allantoïngehalt zwischen 0,5 — 1 % der Trockensubstanz des Untersuchungsmaterials. Ob das Vorkommen des Allantoïns auf die Platanensprossen beschränkt ist, oder ob dieser Stoff auch in anderen Blattknospen sich findet, wollen die Verfasser durch weitere Untersuchungen entscheiden. (*Journ. pract. Chem.* 25, 145.) C. J.

**Zur Nachweisung der schwefligen Säure im Wein und in anderen Flüssigkeiten** empfiehlt Prof. Liebermann folgende Methoden als einfach und sehr empfindlich.

1) Es werden vom Weine 15 — 20 C. C. abdestillirt. Zu dem mit gleichviel  $H^2O$  verdünnten Destillat werden einige Tropfen Jodsäurelösung gegeben und dann mit einigen Tropfen Chloroform geschüttelt. Enthält die Flüssigkeit schweflige Säure, so wird das Chloroform vom freigewordenen Jod violett gefärbt.

Das Destillat braucht nur dann, wenn man alkoholische Flüssigkeiten untersucht, mit  $H^2O$  verdünnt zu werden, damit das zugesetzte Chloroform sich abscheiden kann.

Flüchtige organische Stoffe, wie Säuren und Aldehyde reduciren unter solchen Umständen die Jodsäure nicht.

2) Der Wein wird vorsichtig in ein Kölbchen destillirt (bis zur Entfernung des Alkohols, wenn die Untersuchung eine quant. sein soll). Zu dem mit  $H^2O$  verdünnten Destillat giebt man etwas  $HCl$  und  $BaCl^2$ , um zu sehen, ob auch von der (schwefelsäurehaltigen) Flüssigkeit nicht übergespritzt ist. Bleibt das Destillat klar, so versetzt man mit etwas concentrirter  $HNO^3$  und erwärmt schwach im verkorkten Kölbchen. War die Menge der  $SO^2$  nur irgend beträchtlich, so trübt sich die Flüssigkeit augenblicklich; war sie sehr gering, so tritt die Trübung nach kürzerem oder längerem Stehen ein.

Bei beiden Methoden ist darauf Rücksicht zu nehmen, dass auch  $H^2S$  die Reactionen giebt. Zum Nachweis von  $H^2S$  genügt es, das Destillat in alkalische Nitroprussidnatriumlösung zu giessen. Hat indessen die erste Probe mit Jodsäure ein negatives Resultat gegeben, so kann man sicher sein, dass weder  $SO^2$  noch  $H^2S$  zugegen ist. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 439.) C. J.



**Die Bestandtheile des Ingwers.** — Das Aetherextract des Ingwers enthält nach Thresh ausser dem flüchtigen Oel und dem wirksamen, stechend schmeckenden Körper verschiedene andere Körper, namentlich 3 Harze und ein Terpen. Eines der Harze ist neutral. Die empirische Formel desselben ist  $C^{16}H^{24}O^8$ . Beim Schmelzen mit Kalihydrat giebt es eine krystallisirbare Säure, wahrscheinlich Protocatechinsäure. Die beiden andern Harze, möglichst von dem wirksamen Bestandtheile des Ingwers befreit, sind sauer und werden aus der alkoholischen Lösung durch neutrales und basisches essigsäures Blei gefällt. Formel des  $\alpha$ -Harzes  $C^{46}H^{34}O^{10}$  für das  $\beta$ -Harz  $C^{43}H^{60}O^8$ . Sie geben beide beim Schmelzen mit Kalihydrat Protocatechinsäure.

Das Terpen, möglichst von den begleitenden Körpern befreit, gab bei der Analyse Resultate, die auf die Formel  $n(C^{10}H^{18})$  leiteten. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 610. p. 721.*) Wp.

**Jod im Leberthran.** — Die Frage nach dem Jodgehalt des Leberthrans ist noch nicht entschieden. Einige behaupten in jedem Leberthran finde sich Jod, Andere behaupten das Gegentheil und sehen den Jodgehalt mehr als etwas zufälliges an. Zu den ersten gehört Garrod, der in seiner *Materia medica* den Jodgehalt zu 0,05 Procent angiebt.

Mitchell Bird hat nun 6 verschiedene Sorten Thran auf Jod untersucht und dasselbe zwar in allen gefunden, aber bei weitem nicht so viel davon, als Garrod angiebt.

No. 1	0,21	auf 10,000
- 2	0,18	- -
- 3	0,16	- -
- 4	0,16	- -
- 5	0,12	- -
- 6	0,14	- -

Er machte die Bemerkung, dass in dem Maasse, wie der Thran durch Kälte leichter erstarrt, der Jodgehalt geringer wird.

Seine Probe war eine colorimetrische, indem er die Färbung einer Flüssigkeit von bestimmtem Jodkaliumgehalt, in der das Jod mittelst Zusatz von salpetrigsaurem Kali und Schwefelsäure frei gemacht worden, durch Stärkekleister mit derjenigen verglich, welche er auf dieselbe Weise mit dem wässrigen Auszuge aus der verkohlten Leberthran-Kaliseife erhielt.

Man scheint ziemlich allgemein anzunehmen, dass sich die arzneiliche Wirksamkeit des Leberthrans nicht auf den gar zu unbeträchtlichen Jodgehalt zurückführen lasse. Wenn nun Einige dieselbe von den Gallenbestandtheilen des Thranes herleiten wollen, so macht Sgmes darauf aufmerksam, dass kein fettes Oel in

einer Emulsion unter dem Mikroskop so fein vertheilte Kügelchen zeige, wie der Leberthran und dass damit wohl eine ganz vorzügliche Assimilirbarkeit desselben in Verbindung zu bringen sei. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 606 u. 607. p. 641 u. 672.*) Wp.

**Nigella sativa und N. Damascena.** — Greenish macht aufmerksam, dass die Samen dieser beiden Pflanzen zuweilen vermischt im Handel vorkommen. Der Samen von N. Damascena riecht, zwischen den Fingern gerieben, stark nach Erdbeeren, bei dem Samen von N. sativa, N. arvensis und N. foenicularia bemerkt man nichts davon. Der Samen von N. sativa ist verkehrt eiförmig, drei oder vierseitig; rauh, der von N. Damascena eckig und rauh, zeigt überdiess Querfurchen oder netzförmige Vertiefungen (N. arvensis-Samen ist kleiner als beide, halbeiförmig, immer nur drei- nie vierseitig). N. Damascena-Samen giebt mit Petroleum-äther eine stark blau fluorescirende Flüssigkeit, der aus N. sativa-Samen erhaltene Auszug dagegen fluorescirt nicht. Dagegen enthält N. sativa-Samen Melanthin, welches bei N. Damascena fast ganz fehlt.

Merkwürdigerweise hat das ätherische Oel aus Sem. nigellae Damascenae zwar einen starken, aber keineswegs an Erdbeeren erinnernden Geruch. Die Ausbeute an diesem Oel ist äusserst spärlich.

Frühere Angaben von Reinsch und Flückiger über die Bestandtheile des Samens von Nigella sativa scheinen sich entweder auf ein Gemenge der Samen von N. sativa und Damascena oder auf letzteren allein zu beziehen. Beide erhielten nämlich ein stark blau fluorescirendes ätherisches Oel, aber keine merkbare Menge von Melanthin. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 608. p. 681.*) Wp.

**Reiner Stickstoff** lässt sich nach Flight aus atmosphärischer Luft gewinnen, wenn man dieselbe über eine grosse Fläche frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat leitet. Mit Phosphor, pyrogallussaurem Kali, mit unterschwefligsauren Salzen, Kalium- und Natrium-Amalgam und rothglühendem Kupfer gelingt es nicht, den Sauerstoff völlig zu binden. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 611. p. 756.*) Wp.

**Reines Chloroform.** — Yvon hat ein neues Mittel angegeben zur Prüfung des Chloroforms auf Reinheit von Zersetzungsproducten des Alkohols durch Chlor und zwar besteht dasselbe in einer stark alkalisch gemachten Lösung von übermangansaurem Kali, die von unreinem Chloroform alsbald entfärbt oder vielmehr grün gefärbt werden soll. Ein besonders als Anæstheticum anzu-

wendendes Chloroform soll man nach ihm durch wiederholtes Schütteln mit obiger Lösung, bis dahin, dass diese nicht mehr entfärbt wird, Trocknen mit kohlensaurem Kali und Destilliren darstellen.

Clork und Dott erklären diese Probe für unbrauchbar, die Reduction des übermangansauren Kalis finde nicht sowohl oder nicht nur durch die chlorhaltigen Zersetzungsproducte des Alkohols statt, als vielmehr auch durch den Alkohol selbst, den man, auf Erfahrung gestützt, jetzt dem absoluten Chloroform stets zusetzen pflege, um dasselbe im Lichte haltbarer zu machen.

Clork fand, dass Chloroform, nach Yvon's Angabe gereinigt, trotzdem einen schlechten Geruch hatte und mit concentrirter reiner Schwefelsäure geschüttelt, letztere tief braun färbte, zum Zeichen, dass es noch Unreinigkeiten enthielt, die vom übermangansauren Kali nicht zerstört waren.

Redwood vermuthet, dass die Geneigtheit des Chloroforms, im Lichte sich zu zersetzen, durch eine zur Reinigung desselben verwendete salpetersäurehaltige Schwefelsäure verursacht würde, aber Dott behauptet, dass absolutes Chloroform, d. h. solches ohne den schützenden Alkoholzusatz, immer durch Licht leicht zersetzbar sei, auch wenn man bei der Darstellung vollkommen reine Schwefelsäure angewendet habe. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 609. p. 711. No. 610. p. 730. No. 611. p. 760. No. 612. p. 769.*) Wp.

**Alkaloïde der *Macleya cordata* R. Br.** — Nach Eykman enthält diese japanische Papaveracee zwei Alkaloïde, wovon das eine mit dem Languinarin (*Chelerythrin*) aus *Sanguinaria Canadensis* identisch ist, das andere aber mit dem von Hesse dargestellten Opiumalkaloïde, dem Protopin, übereinzustimmen scheint. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 614. p. 803.*) Wp.

**Apotropin und Nitrootropin.** — Ein neues Alkaloid (Apotropin) wird nach Resci aus dem Atropingebildet, in dem man dasselbe mit Salpetersäure so vorsichtig erhitzt, dass sich keine salpetrigen Dämpfe entwickeln, die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch macht und mit Chloroform ausschüttelt. Es unterscheidet sich vom Atropin nur durch ein Minus von  $H^2O$ . Daher der Name. Es bildet farb- und geruchlose Prismen, schmilzt bei 60 bis 62°, löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzin und Amylalkohol. Es giebt krystallisirbare Salze und unterscheidet sich dadurch vom Atropin, dass es mit Ammoniak sich sofort violett, dann braunroth färbt. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure wird es in Tropin, Atropa- und Isatropa-Säure zerlegt. Auf die Pupille zeigt es keine Wirkung.

Bei subcutaner Injection verlangsamt es den Herzschlag, in mässigen Dosen innerlich genommen, bewirkt es charakteristische Convulsionen, aber die Symptome sind bald vorübergehend.

Unter dem Namen Nitroatropin beschreibt Vitali ein alkaloidisches Zersetzungsproduct des Atropins durch heisse Salpetersäure, deren Einwirkung bis zum Aufhören der Entwicklung nitröser Dämpfe fortgesetzt wird. Es erweitert die Pupille, giebt amorphe Salze und färbt sich mit spirituöser Kalilauge prächtig violett. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 614. p. 803.*)  
Wp.

**Antidot des Strychnins** ist nach Greville Williams das  $\beta$ -Lutidin, welches bei der Destillation des Cinchonins mit Kalihydrat gebildet wird. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 614. p. 804.*)  
Wp.

**Carbolgaze.** — Seit Einführung des antiseptischen Verbands wurde erst ein grundloser Streit darüber geführt, wie viel Carbonsäure die Verbandmaterialien enthalten müssen, um antiseptisch zu wirken, ohne Intoxicationen hervorzurufen. Da man nie genau den Carbonsäuregehalt der Gaze behaupten konnte — aus dem einfachen Grunde, weil dieselbe unausgesetzt verdampft — hat Dr. Kopff dieser Unsicherheit ein Ende gemacht und durch umfassende Arbeiten die Sache ins Klare gebracht, wobei er fand:

1) Dass sowohl Lister'sche wie Brun'sche Carbolgaze, wenn man dieselbe aus der Dose, in der sie vorbereitet wurden, herausnimmt, einen bei weitem niedrigeren Carbonsäuregehalt zeigen, als man nach der angewandten Carbonsäuremenge schliessen möchte;

2) dass die Brun'sche Gaze einen höheren Gehalt aufweist, als die Lister'sche, obwohl man zur Präparirung beider äquivalente Menge Carbonsäure benutzte;

3) dass die Menge der Carbonsäure in der Gaze mit jedem Tage constant abnimmt;

4) dass diese Verflüchtigung der Carbonsäure um so rascher stattfindet, je schlechter die Gaze verpackt und aufbewahrt wird;

5) dass die käufliche Gaze manchmal auch nicht 12 % Carbonsäure enthielt;

6) dass die Lister'sche Gaze langsamer ihre Carbonsäure verliert als die Brun'sche, obwohl die letztere anfangs einen weit höheren Gehalt aufweist.

Zur quantitativen Bestimmung diente die Landolt'sche Methode, welche darauf beruht, dass man eine wässrige Carbonsäurelösung mit Bromwasser fällt und als Tribromphenol wägt. Die dabei erhaltenen Resultate ergiebt die Tabelle.

Bestimmung	Qualität der Gaze	Alter derselben	Verpackung	Verwendete Gasmenge in Gramm	Ergab an Tribromphenol entsprechend Carboläure in Gramm	Procentgehalt der Gaze
I.	Lister'sche Gaze	2 Tage alt	{in Pergament- papieru. Verb.}	5,0	0,463	—
II.		1 Tag alt	ebenso	5,0	0,227	—
III.		4 Tage alt	gut verpackt	2,0	0,123	—
IV.		17 Tage alt	ebenso	1,5	0,123	—
V.		32. Tage alt	{einf. i. Perga- mentp. eingew.}	3,0	0,108	—
VI.		33 Tage alt	gut verpackt	3,0	0,206	—
VII.		57 Tage alt	ebenso	3,0	0,098	{Kopreschauer- sche Methode}
VIII.		1 Tag alt	ebenso	8,535	1,463	{u. Landolt- sche Methode}
IX.		1 Tag alt	ebenso	5,412	1,078	—
X.		5 Tage alt	—	11,71	0,353	—
XI.	Lister'sche Gaze	—	—	8,334	0,72	—
XII.		{gleich nach Erhalt. geprüft}	—	6,84	0,048	—
XIII.	Wiener Gaze	{24 Stunden nach Erhalt.}	{in einf. Lage Pergamentpa- pier eingew.}	—	—	Spuren
XIV.	Wiener Gaze	—	—	—	—	—

{ 2,0 Gaze extrahirt mit heissem H<sup>2</sup>O, Alkohol mit Aether, Aether allein, dann getrocknet, wog nur 1,23, was einem Abgang von 38,5% entspricht, der auf Paraffin, Carboläure, Burpender Harz etc. fällt.

*Przegląd Chemiczny, Krakau. No. 46 u. 47. 1881. Med. chir. Pundsch. Jahrg. XXIII. pag. 30.) C. Sch.*

***Liatris odoratissima* W. (Dog Tongae, Hound's Tongue, Vanilla).** — Die Blätter dieser in Nord-Carolina und Florida weit verbreiteten Composite finden nach Th. Wood u. A. bei Tabaksfabrikanten als Parfüm vielfach Anwendung. Der Geruch ist zwar auch den frischen Blättern eigen, entwickelt sich aber stärker beim Trocknen derselben und rührt von Coumarin her, welches sich zuweilen in Krystallen auf der Oberfläche der noch im Wachsthum begriffenen Blätter ausscheidet. Dasselbe lässt sich mit verdünntem Alkohol leicht daraus ausziehen. Wird der Alkohol abdestillirt, so schießt es aus der rückständigen Flüssigkeit an und kann durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Ein Pfund trockne Blätter soll an zwei Drachmen davon liefern. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 612. p. 764.*) Wp.

***Extractum nucis vomicae*.** — Die Brechnuss enthält bekanntlich eine namhafte Menge fettes Oel. Es fragt sich, ob man bei Bereitung des Extracts aus der Brechnuss dieses Oel zuvor durch Behandlung derselben mit Petroleum (spec. Gew. 0,70) entfernen darf, ohne den Gehalt des Extracts an wirksamen Alkaloïden dadurch zu beeinträchtigen. Während Hallberger in dem extrahirten Oele keine Alkaloïde finden konnte, fanden Andere, Wolff und Bullock, das Gegentheil und Greenish bestätigt Letzteres. Er erschöpfte 8 Unzen *Nux vomica* durch Petroleum von fettem Oel durch Verdrängung. Das Abgelaufene wurde wiederholt mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser geschüttelt, die saure Flüssigkeit concentrirt und mit Kalilauge gefällt. Der Niederschlag betrug nach dem Trocknen 0,3185. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde mit Chloroform ausgeschüttelt, das Chloroform verdampft und der Rückstand, in verdünnter Säure gelöst, mit Soda gefällt. Dieser Niederschlag, hauptsächlich aus Brucin bestehend, betrug noch 0,0385 g. Der Totalbetrag der mit dem Oel ausgezogenen Alkaloïde ist etwa  $\frac{1}{8}$  der überhaupt in der Brechnuss vorhandenen Menge und ist damit die Unzulässigkeit des Extrahirens herausgestellt.

Greenish bemerkt, dass das Petroleum, nachdem es alles Oel aufgelöst, noch immer Alkaloïde aus der Brechnuss aufnimmt. Steinkohlenbenzol löst aber nur fettes Oel und keine Alkaloïde auf (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 603. p. 581.*) Wp.

**Die Alkaloïde der Brechnuss.** — Bei früheren Versuchen über diese Alkaloïde erhielt Shenstone aus Brucin, das mit durch Essigsäure schwach gesäuertem Wasser erhitzt war, gewisse Zersetzungsproducte, die sich bei Wiederholung der Versuche mit käuflichem Brucin nicht wieder fanden. Möglicherweise rührte

dies von einer Verschiedenheit in der Zusammensetzung des von ihm selbst dargestellten und des käuflichen Brucins her und da bekanntlich dies Alkaloid gar leicht durch heisse Säuren wie alkalische Flüssigkeiten, ja selbst durch heisses Wasser verändert wird, so stellte er es nunmehr dar, unter Vermeidung aller Wärme. Die Analysen ergaben übrigens keine Differenz mit dem nach der älteren Methode gewonnenen Brucin, sondern es wurde nur eine bei weitem grössere Ausbeute erzielt.

Schützenberger hat angegeben, dass *Nux vomica* ausser Strychnin und Brucin ein drittes Alkaloid liefere, Igasurin. Shenstone's Versuche bestätigen dies nicht. Das sogenannte Igasurin weicht in seiner Zusammensetzung so wenig vom Brucin ab, dass es mit diesem für identisch zu halten ist.

Wird käufliches Brucin mit einer fünfprocentigen alkoholischen Aetznatronlösung unter Druck 12 Stunden lang im Wasserbade erwärmt, so erleidet es Zersetzung. Nach Entfernung des Natrons durch Kohlensäure und des Alkohols durch Verdunsten bleibt eine fast schwarze, firnissähnliche Masse, die mit zahlreichen Kryställchen durchsetzt ist. Letztere, rein dargestellt, lösen sich in Salpetersäure ohne Rothfärbung zu einem gelben Liquidum und zeigen überhaupt mancherlei abweichende Reactionen vom Brucin. Die Analyse ergibt, dass man diese Krystalle als ein Hydrobrucin ansehen kann, entstanden unter Einfluss des Alkalis, ähnlich wie Strychnin durch Barythydrat zur Aufnahme von Wasser veranlasst wird. Es gelingt übrigens nicht, durch wasserentziehende Körper, wie concentrirte Schwefelsäure, aus diesem Hydrobrucin das Brucin wieder herzustellen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 603. pag. 382 ff.*) Wp.

**Vorkommen der Salicylsäure in verschiedenen Violaarten.** — Mandelin behandelte frisches Kraut von *Viola tricolor* var. *arvensis* mit Wasser und fällte das concentrirte Infusum mit dem doppelten Volum Alkohol. Die vom Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit wurde concentrirt und abermals mit Alkohol gefällt. Beim Abdampfen der abfiltrirten Flüssigkeit hinterblieb ein Rückstand, der in warmem Wasser gelöst und dann mit Aether wiederholt ausgeschüttelt wurde, bei dessen Verdunstung die Salicylsäure in farblosen Krystallen anschoss. Sie findet sich hauptsächlich in den Blättern, Stengeln und Rhizomen der Pflanze, weniger in den Samen und Blumenblättern.

Die Var.-*arvensis* von *Viola tricolor* liefert am meisten Salicylsäure, weniger die Gartenvarietät. Auch *Viola Lystica* enthält namhafte Mengen davon, dagegen fand sie sich in den andern untersuchten Arten: *Viola odorata*, *V. sylvatica*, *V. palustris*, *V. canina*, *V. arenaria*, *V. uliginosa*, *V. mirabilis*, *V. uniflora*, *V. flori-*

bunda und *V. pennatifida* entweder gar nicht oder nur spurenweise. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 605. p. 627.*) Wp.

**Anästhesie.** — Bert hat durch Versuche gefunden, dass wenn ein Anästheticum mit variablen Mengen atmosphärischer Luft gemischt wird, ein Punkt kommt, wo das einathmende Thier Anästhesie zeigt und dieser Punkt in einem bestimmten Verhältniss zu jenem Punkte steht, wo das Anästheticum tödtlich wirkt. Hunde, Mäuse und Sperlinge bedurften von Chloroform, Aether, Amylen, Chlor und Brom-Aethyl zur Anästhesie halb soviel, als um dadurch den Tod zu erleiden. Beim Stickstoffoxydul ist das Verhältniss 1 : 3. Es geht daraus hervor, dass Chloroform etc. nicht durch die absolute Menge wirkt, die davon eingeathmet wird, sondern nach dem Grade seiner Verdünnung. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 605. pag. 623.*) Wp.

**Mittel gegen Nasencatarrh** ist nach Ffollioth eine Auflösung von 4 Gran Chininum sulfur. in einer Unze Wasser und einigen Tropfen Schwefelsäure, welche alle Stunden mittelst eines Verstäubers in die Nasenlöcher hinauf getrieben wird, so dass sich hinten im Munde der Geschmack des Chinins wahrnehmen lässt. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 605. p. 623.*) Wp.

**Salicin** hat nach MacLagan als Antirheumaticum dieselbe gute Wirkung, wie Salicylsäure oder salicylsaures Natron, und zwar ohne die schädlichen Nebenwirkungen, welche letztere zu Zeiten zeigen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 605. p. 623.*) Wp.

**Die Zusammensetzung der Bastfasern.** — Cross und Bevan haben die chemische Aehnlichkeit zwischen dem Nicht-Cellulosebestandtheilen vegetabilischer Fasern von Monocotyledonen und Dicotyledonen festgestellt. Sie haben gefunden, dass die Jutefaser durch Chlor in Cellulose (das Wort im weiteren Sinne genommen) und das Chlorderivat eines aromatischen Körpers  $n(C^{12}H^{25}Cl^{14}O^3)$  zersetzt wird. Alle untersuchten Bastfasern, von Flachs, Hanf, Manillahanf, Esparto gaben einen ähnlichen Körper. Jutefaser wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in ein leicht lösliches Kohlehydrat und eine unlösliche aromatische Verbindung zerlegt; verdünnte Salpetersäure zerlegt die Faser in Cellulose und ein Nitroderivat des aromatischen Bestandtheils  $n(C^{25}H^{31}(NO^3)O^{23}H^8)$ . Aus diesen Thatsachen folgern die Verfasser, dass die Jutefaser aus Cellulose besteht in Verbindung mit einem complicirten, den Chinonen verwandten Körper,



dass sie ein Cellulid sei, nach Analogie der Glucoside, sofern der aromatische Körper mit Cellulose verbunden ist statt mit Glucose. Das Chlorderivat färbt sich mit unterschwefligsaurem Natron prachtvoll purpurroth. Diese Reaction dient zur Entdeckung von Bastfasern. — Dem aromatischen Bestandtheile der Jutefaser geben die Verfasser die Formel  $C^{19}H^{22}O^9$ , welche der des Catechins  $C^{19}H^{18}O^8$  sehr nahe kommt. Letzteres, mit Chlor behandelt, giebt einen Körper, der sich wie oberwähntes Chlorderivat mit unterschwefligsaurem Natron gleichfalls prächtig roth färbt. Dass gewisse Beziehungen stattfinden zwischen der Faser und dem Tanninkörper, zeigte sich den Verfassern auch darin, dass sich aus einer auf der Seereise durch Feuchtigkeit und Luftabschluss beschädigten Jute mit Wasser ein Auszug machen liess, der sich ganz wie Tannin verhielt. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 605. pag. 635.*) Wp.

**Ueber das Vorkommen der Borsäure** bringt Dieulafoy eine Reihe neuerdings gemachter Beobachtungen. Er fand, dass die salzföhrnden Gebirgsarten im Vergleich mit dem nicht salzhaltigen Flötzgebirge reich an Borsäure sind und dass in dieser Hinsicht nicht der mindeste Unterschied besteht, zwischen Salzgebirge, welches eine Einwirkung vulkanischer Gewalten erlitten hat und jenem, welches davon ganz verschont blieb. Die natürlichen Salzwasser Südfrankreichs, der Dauphiné, des Juras, der Schweiz, Deutschlands etc., welche in Gebirgen mineralisch wurden, die beständig ausserhalb der Einwirkung vulkanischer Einflüsse sich befinden, sind ebenso reich an Borsäure wie jene in Ophit- und Serpentinegebirgen (mit oder ohne Gasausströmungen) im Engadin und den Pyrenäen. Die Salzsoolen von Salins und Montmorot im Jura enthalten ebensoviel Borsäure wie jene von Salies und Sicilien. Die Einwirkung entschieden vulkanischer Gesteine wie in Italien, sowie jener, deren vulkanisches Entstehen angezweifelt wird, wie im Engadin und den Pyrenäen und die Wirkung gasförmiger Ausströmungen in mehr oder minder gewisser Verbindung mit vulkanischen Erscheinungen, sind ohne den geringsten Einfluss auf die Borsäuremenge, welche das Gebirge enthält, das diesen zusammengesetzten Einflüssen ausgesetzt ist. Eine einzige Beobachtung unterliegt keiner Ausnahme und bleibt unveränderlich bestehen, das ist die Concentration der Borsäure in den salzhaltigen Gebirgen und ausschliesslich in diesen Gebirgsarten. Verf. gelangt nun, indem er diese Beobachtungen mit jenen zusammenstellt, welche er *Annales de Chimie et de Physique* 1877 mittheilte, (dass nemlich die Concentration der Borsäure in den Salzteichen der Meere der Gegenwart mit deren Verdunsten zunimmt) zur definitiven Schlussfolgerung, dass die in den Flötzgebirgen stets mit mehr oder minder zusammengesetzten Salzen vereinigt vorkommende Borsäure mit

denselben genau einen und denselben Ursprung hat und wie sie von der bei gewöhnlicher Temperatur erfolgten freiwilligen Verdunstung früherer Meere herrührt. (*Annales de Chimie et de Physique. Serie 5. Tome XXV. pag. 145.*) C. Kr.

**Den Einfluss der Wärme und des Verhältnisses von Glycerin auf die Zersetzung der Oxalsäure** studirte Lorin und fand, dass wenn er das Verhältniss der Oxalsäure und des Glycerins änderte, sich die Zersetzung der Oxalsäure und der Gehalt der Ameisensäure gleichfalls änderte und das Endproduct ein Polyformin ist von einer mit den Bedingungen des Versuches wechselnden Zusammensetzung, bald ein beinahe reines Monoformin, bald ein Diformin oder ein Gemenge beider bildend. Verf. theilte bereits das Vorhandensein höherer Formine (*Annales*) mit und hält es für nicht unmöglich, dass man auf diesem Wege das Glycerintriformin ebenfalls erhalten kann. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVII. Nr. 3—4. pag. 104.*) C. Kr.

**Das ätherische Oel aus den Samen von *Archangelica officinalis*** wurde von L. Naudin untersucht. Die es liefernde in Südfrankreich wild wachsende und in Orsay (Seine et Oise) angebaute Engelwurz liefert ausserdem noch ein scharf riechendes Oel, das aus ihren Wurzeln gewonnen wird, und welches der Verf. sich vorbehält später vergleichenden Versuchen zu unterwerfen. Das von ihm untersuchte wohlriechende im Handel sehr geschätzte Oel der Samen ist eine flüchtige Flüssigkeit, die im Lichte rasch gelb wird und an der Luft verharzt. Ihr spec. Gew. ist 0,872 bei 0°. Sie ist rechtsdrehend und beträgt ihre Ablenkung bei einer Säule von 200 Millimeter  $\alpha_D = + 26^\circ 15'$ . Ihr Siedepunkt ist nicht fest bei normalem Druck. So destilliren von 100 g. desselben:

- |    |              |           |
|----|--------------|-----------|
| 1) | von 174—184° | = 70 g.   |
| 2) | - 184—194°   | } = 25 g. |
| 3) | - 194—280°   |           |
| 4) | - 280—330°   |           |

5) ein halbflüssiger schwer destillirender Theil.

Bei 330° erscheint die Flüssigkeit blau. Durch eine fractionirte Destillation und darauffolgende Rectification im luftleeren Raum wurde als Hauptbestandtheil (75 %) eine leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, welche bei einem Druck von 22 Millimeter bei 87° siedet. Die Analyse derselben ergab:

Gefunden:				Berechnet für $C^{10}H^{16}$
C	. . .	88,20	. . . 88,05	88,23
H	. . .	11,88	. . . 11,99	11,77
		100,08	100,04	100,00

Dies ist also ein mit dem Terpent inol isomeres Terebenten, dessen besondere Eigenschaften es von allen übrigen bekannten

Kohlenwasserstoffen von  $C^{10}H^{16}$  genau unterscheiden. Die leicht bewegliche Flüssigkeit ist farblos, wird am Lichte nicht gelb, siedet bei normalem Luftdruck bei  $175^{\circ}$  und riecht nach Hopfen. Sie bereitet ähnlich den Amylverbindungen Athmungsbeschwerden, hat ein spec. Gew. 0,833 bei  $0^{\circ}$  und wird klebrig, wenn man sie in geschlossenem Gefässe auf  $100^{\circ}$  erhitzt. Diese Wärme von  $100^{\circ}$  vermindert das Drehungsvermögen von  $+ 25^{\circ} 16'$  bei einer Dicke von 200 Millimeter nach einem Erhitzen

von 144 Stunden auf $+ 19^{\circ}$	= einer Abnahme von $6^{\circ} 16'$
- 288 - - - $+ 12^{\circ} 07'$ = - - - $6^{\circ} 53'$	
- 432 - - - $+ 9^{\circ} 44'$ = - - - $2^{\circ} 23'$	

Eine Temperaturerhöhung über  $100^{\circ}$  vermehrt diesen Verlust an optischer Wirksamkeit bedeutend, denn mit  $180^{\circ}$  wurde die Abnahme bis zu  $9^{\circ} 44'$  unter sonst gleichen Bedingungen bereits nach 6 Stunden erreicht. Der Kohlenwasserstoff wird trüb und färbt sich schwach braun. Eine vorgenommene Analyse zeigte keine Aenderung in seinen Bestandtheilen. Die Wärme wirkt also hierbei nur polymerisirend. Verf. schlägt vor, diesen Kohlenwasserstoff Terebangelen zu nennen. Derselbe ist leicht oxydirbar und nähert sich dadurch dem  $\beta$ -Isoterebenten von Riban. Doch lässt er sich davon leicht unterscheiden, da  $\beta$ -Isoterebenten von Riban linksdrehend ist, während das Terebangelen rechtsdreht. Von der Luft wird es ohne bemerkenswerthe Trübung verharzt. Chlor und Brom greifen es heftig an unter Bildung von Cymen. Ueber sein Verhalten gegen Säuren und Oxydationsmittel gedenkt der Verf. nächstens zu berichten. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVII. Nr. 3—4. pag. 107.*) C. Kr.

Ueber Alcapton im Harn berichtet Anneesens der durch die Mittheilung von Professor Schmitt im Journal des Sciences méd. de Lille an einen im September v. J. ihm vorgekommenen analogen Fall erinnert wurde. Von Dr. Callaert wurde ihm der Harn einer an Staar Leidenden zur Untersuchung übergeben. Dieser Harn hatte einen reichlichen röthlich gefärbten Bodensatz von krySTALLISIRTER Harnsäure; sein spec. Gew. war 1,022 und seine übrigen Eigenschaften normal. Alkalische Kupferlösung wurde von ihm jedoch sofort energisch, selbst in der Kälte, reducirt, welche überraschende Erscheinung den Verf. zu einem Versuche mit einer neuen Probe des Harns veranlasste, wobei er dasselbe Resultat erhielt. Durch vorsichtiges Titriren wurde ein Zuckergehalt von 8,07 g. im Liter des Harns festgestellt. Bei der Untersuchung mit dem Polarimeter zeigte sich nun aber eine so schwache Ablenkung des polarisirten Lichtes, dass sie kaum einem Zuckergehalte von 0,26 % entsprach. Leider wurde eine fernere Untersuchung durch den Tod der Kranken, die ausser an Staar an einem Herzübel litt, unmöglich gemacht. Verf. findet es hiernach für ungenügend und

zu Irrungen führend, wollte man den Zuckergehalt eines Harns nur mit Hülfe des Polarimeters bestimmen und empfiehlt das Alcapton zu näherer Untersuchung. Von Dr. Casselmann in St. Petersburg zuerst erwähnt, doch nicht näher beschrieben, wird diese Zuckerart nach den allerneuesten Forschungen, als eine durchsichtige goldgelbe firnissartige Masse geschildert, die keine Spur von Krystallisation zeigt; deren genaue Formel noch nicht festgestellt ist, die aber alle Eigenschaften des Zuckers besitzt mit Ausnahme seiner Einwirkung auf das polarisirte Licht. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Janvier 82. pag. 29.*) C. Kr.

**Die Cinchonamin** enthaltende Chinarinde, in welcher Arnaud dieses neue Alkaloid auffand, wurde von Planchon einer vergleichenden Untersuchung mit den anderen Chinarinden unterworfen und festgestellt, dass wenn diese Rinde auch ebenso wie China cuprea aus Neu-Granada stammt und verschiedene charakteristische Eigenthümlichkeiten mit derselben gemein hat, welche beide als nicht zu den echten Chinarinden gehörend kennzeichnen, sie doch wieder solche Verschiedenheiten unter sich zeigen, dass man sie als hinreichend genau unterschiedene eigenartige Grundformen annehmen muss. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 5. pag. 352.*) C. Kr.

**Bereitung von Morphinbromhydrat.** — Patrouillard theilt folgende Vorschrift für dieses seit kurzem in die Therapie eingeführte Mittel mit, um besonders für subcutane Injectionen ein recht reines Präparat zu gewinnen, da es öfters im Handel als ein weniger reines schwerlösliches Pulver vorkommt.

Man löst 4 g. Morphinsulfat in der Siedhitze in 80 g. Alkohol von 85° und giesst hierzu eine Lösung von 2 g. Bromkalium in 4 g. dest. Wasser. Man filtrirt und wäscht wiederholt den unlöslichen Rückstand mit heissem Alkohol von 85°. Das Morphinbromhydrat ist viel leicht löslicher in Alkohol als das Chlorhydrat. Die Lösung giebt auf dem Dampfbade eingedampft eine verworrene Masse seidenglänzender, kurzer, meist ein wenig gelbgefärbter Krystallnadeln. In sehr wenig heissem Wasser gelöst erhält man das Präparat beim Erkalten oder durch sehr gelindes Abdampfen in schön weissen ungefähr einen Centimeter langen Nadeln. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 5. pag. 365; Soc. de Pharm. de l'Eure 81.*) C. Kr.

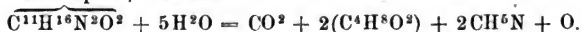
**Chinolin und seine therapeutische Eigenschaften** von Donath und Takoch. Wegen seiner Fähigkeit bei niedriger Temperatur Eiweiss zum Gerinnen zu bringen hatte Donath s. Z. das Chinolin als ein vortreffliches antiseptisches Mittel bezeichnet. Takoch führte es neuerdings in die Therapie ein, indem er 2—4 g.

Chinolinchlorhydrat in 50 g. dest. Wasser löste, 1—2 g. Citronen- oder Weinsäure nebst 30 g. Zuckersyrup zufügte und dies auf zwei bis dreimal nehmen liess. Dieser Trank wurde bei Typhus, Sumpffieber, Tuberculose, Pneumonie etc. etc. gegeben, aber die damit erzielten Resultate gestatteten den Verf. nicht, das Chinolin als ein sehr wirksames Arzneimittel zu betrachten, da es sich fast immer weniger wirksam als Chinin zeigte. Donath, welcher die Wirkung von Chinolin auf Kaninchen untersuchte, bestätigte die von Takoch gemachten Erfahrungen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 5. p. 368; La Presse médicale belge.*) C. Kr.

**Blausäure, Kirschlorbeer- und Bittermandelwasser** betitelt sich eine Auseinandersetzung, in welcher Professor Schmitt in Lille, gelegentlich der Revision der französischen Pharmacopöe, vorschlägt, in derselben die Blausäure und das Kirschlorbeerwasser zu streichen und statt ihrer selbstzubereitendes Bittermandelwasser aufzunehmen. Die officinelle Blausäure wird, weil zu stark, von den Aerzten kaum verordnet, während das Kirschlorbeerwasser mit seinem geringen Blausäuregehalt zu schwach erscheint. Er schlägt deshalb vor, statt beider nur Bittermandelwasser, wie in der Pharm. Germ., einzuführen, das durch seinen constanten Gehalt von 1 g. Blausäure im Liter die richtige Mitte hält und ausserdem noch den Vortheil bietet, sich billiger zu berechnen als das meist von Grasse und Cannes bezogene Kirschlorbeerwasser. Einen weiteren Vortheil, der hieraus erwachsen würde, erblickt der Verf. darin, dass die Apotheker hierdurch wieder durch ein Präparat mehr zum Arbeiten im Laboratorium angeregt würden. (*Journal des Sciences médicales de Lille. Tome IV. No. 4. pag. 106.*) C. Kr.

**Pilocarpin** wurde neuerdings von Chastaing der Einwirkung eines Uebermaasses von schmelzendem Kali ausgesetzt und gefunden, dass es sich hierbei in Methylamin, Kohlensäure, Buttersäure und Spuren von Essigsäure zerlegt. Folgende Formel zeigt diesen Vorgang:

Pilocarpin + Wasser.



(*Répertoire de Pharmacie. Tome X. No. 2. pag. 62; Communiqué à la Société d'Emulation.*) C. Kr.

**Ueber das Aufsuchen eines neuen Farbstoffs im Wein** berichtet Ch. Thomas der im März vorigen Jahres in mehreren Weinproben von verschiedenem Ursprung Reactionen erhielt, die ihm das zweifelloose Vorhandensein eines fremden Farbstoffes anzeigten, die aber weder denen von Pflanzen- noch von Anilinfarben entsprachen. Wurde ungedrehte Seide der Einwirkung des siedenden Weines unterworfen, so färbte sie sich granatroth und

wurde auf Ammoniakzusatz nicht grün sondern braun. Nachforschungen ergaben, dass dies eine im Handel vorkommende neue Farbe ist, die meist als Pflanzenfarbe bezeichnet Bordeauxroth genannt wird. Guichard hat ihr Verhalten gegen Lösungsmittel und Alkalien untersucht und auf die Gegenwart einer Sulfoverbindung geschlossen, da die Lösungen nicht direct von Baryt gefällt werden, in der Asche jedoch Schwefelsäure in ziemlicher Menge gefunden wurde. Die Farbe erscheint braun, amorph, geruchlos, lichtbeständig und besitzt ein bedeutendes Färbvermögen, so dass 20 Centig. hinreichen, um 1 Liter Wasser die Farbe eines gewöhnlichen Weines zu geben.

Verf. beobachtet bei seinen Untersuchungen folgendes Verfahren: 20 C. C. des zu untersuchenden Weines werden in ein Porzellanschälchen gegossen, 20 Centig. ungedrehte nicht appretirte Seide hineingetaucht und 6—8 Minuten lang der Temperatur des Dampfbades ausgesetzt; die Seide wird alsdann mit Wasser gewaschen und getrocknet. Man beobachtet die erlangte Färbung und dann die Einwirkung des Ammoniaks. Mit Naturwein färbt sich die Seide mehr oder minder dunkelviolettlila und geht nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak in wiesengrün über. Diese Färbung muss im Moment beobachtet werden, da sie rasch verschwindet. Zuweilen, besonders bei altem Weine, erscheint die Färbung zweifelhaft, man kann jedoch auch hier den grünlichen Ton beobachten und zeigt jedenfalls die durch leichtes Pressen der Seide erlangte Abtropfflüssigkeit deutlich die grüne Farbe. Lösungen von Bordeauxroth färben die Seide granatroth, welche Farbe durch Ammoniakzusatz braun wird. Mit einem Weine der durch 20 Centig. Bordeauxroth im Liter gefärbt ist, wird die Seide dunkelroth und zwar sehr verschieden von der Färbung, welche Naturwein hervorbringt; auf Ammoniakzusatz beobachtet man keine Spur von grün, dagegen erfolgt der Uebergang in braun; presst man die Seide, so ist die ablaufende Flüssigkeit nur braun und nicht grün. Enthält ein Wein nur 5 Centig. der rothen Farbe im Liter, so erscheinen die Färbungen wohl weniger deutlich, aber auch da sind die Unterschiede so scharf, dass selbst für ein weniger geübtes Auge kein Zweifel möglich ist. Ein anderes bekanntes Verfahren mit alauhaltiger Kreide kann hier auch noch zu Controlversuchen benutzt werden. Während Naturwein auf dem Kreidestücke graublau Flecken macht, erscheinen die mit Bordeauxroth gefärbtem Weine hervorgebrachten deutlich roth. Auf diese Weise untersucht, wird kein so gefärbter Wein der Entdeckung entgehen. Zur Bestätigung bleibt ausserdem noch die vergleichende Bestimmung des Schwefelsäuregehaltes im Weine und der Asche übrig. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 64.*) C. Kr.

**Das Verhältniss von Kali zu Natron in natürlichem Wasser** wurde von Cloëz zunächst in jenem bestimmt, das in

Paris für den häuslichen Gebrauch oder zum Begiessen der Strassen verwendet wird. Zu diesem Zwecke wurden 3 Liter des betreffenden Wassers in einer Platinschale zur Trockne eingedampft, der getrocknete, gewogene Rückstand mit destillirtem Wasser behandelt, das Gelöste mit Barytwasser versetzt, filtrirt und Ammoniumcarbonatlösung zugesetzt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit enthält dann nur noch die Alkalisalze mit einer gewissen Menge Ammoniaksalzen. Man verdampft zur Trockne und glüht den Rückstand unter Zusatz von ein wenig Salzsäure.

Der Rückstand wird in der gerade ausreichenden Wassermenge gelöst und dann mit Platinchlorid im Ueberschusse versetzt. Hierauf wird soviel Alkohol von 85° zugefügt, dass er ungefähr das Zehnfache der Lösung ausmacht, so dass man sicher ist, dass das gebildete Kaliumplatinchlorid nach einer Ruhe von 24 Stunden sich abgesetzt hat. Dann sammelt man auf einem Filter; das Filtrat wird mit Schwefelsäure versetzt und dient dazu, das Natron als wasserfreies Natriumsulfat zu bestimmen, nachdem man das zuviel zugesetzte Platin durch einfaches Glühen und Abfiltriren davon getrennt hat.

Die durch viele Analysen erlangten Resultate ergeben, dass mit Ausnahme besonderer Fälle, das im Wasser enthaltene Kali etwa  $\frac{1}{5}$  der darin enthaltenen Alkalimenge ausmacht (also 25 Kali auf 100 Natron.) Da man annimmt, dass das Kali von der Zersetzung des Feldspathgesteines herrührt, so muss für das vorhandene Natron ein anderer Ursprung aufgesucht werden, da nachgewiesen ist, dass die natronhaltigen Gesteine durch den atmosphärischen Einfluss nicht mehr angegriffen werden, wie die kalihaltigen.

Da die Menge des in dem analysirten Wasser gefundenen Chlors fast genau dem darin enthaltenen Natron entspricht, so wird sich dasselbe wohl als Chlornatrium darin vorfinden und da dasselbe sicher nicht vom Regen herrühren kann, so muss angenommen werden, dass alle Gebirgsarten, etwa mit Ausnahme des Granits, von Salz durchdrungen sind, während die Thon- und Mergellager Kalisalze enthalten.

Seine und Marne, von denen die eine im Granitgebirge von Morvau und die andere in Formerthon entspringt, enthalten Kali. Dhuis enthält gleichfalls Kali, da ihre Quelle im grünen Mergel liegt; weil jedoch die Fassung ihres Wassers für den Zuleitungskanal, der es Paris zuführt, sehr nahe der Quelle erfolgt, so ist das Wasser dieses Flusses sehr schwach kalihaltig.

Mit den Quellen von Cochepie, welche ihr Wasser durch Infiltration aus Formerthon erhalten, verhält es sich ebenso. Dagegen enthält die Vanne, die nur Kreidegebirge durchläuft, ohne Thonschichten zu berühren, wie die Analysen ihres Wassers zeigen, keine Kalisalze. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. p. 67.*)

C. Kr.

**Das Aufsuchen von Eisen im Harn** wurde von Quillart auf verschiedene Weise ausgeführt. In einem Falle wurde der Harn von 3 Tagen (4 Liter) einer Person gesammelt, welche 2 Injectionen von je 1 C.C. Eisenpeptonatlösung erhalten hatte. Der Abdampfrückstand des Harns wurde mit Schwefelsäure im Ueberschusse versetzt und bis zur vollständigen Zerstörung aller organischen Bestandtheile erhitzt. Nach dem Erkalten ward er mit Salpetersäure behandelt, um sicher zu sein, das vorhandene Eisen als Oxyd zu erhalten. Der wieder erwärmte Rückstand wurde in heissem Wasser gelöst, dem 1 Tropfen Salpetersäure zugesetzt worden war. In dieser Lösung gaben alle Reagentien auf Eisen negative Resultate.

Dasselbe Verfahren wurde mit dem Harn eines Meerschweinchens wiederholt, dem man auf einmal 2 C.C. der Eisenpeptonatlösung eingespritzt hatte. In der erhaltenen Lösung wurden mit Rhodankalium, Ferrocyankalium und Oxalsäure die betreffenden Reactionen auf Eisen erhalten.

Verf. nahm nun selbst 10 C.C. Eisenpeptonatlösung mit 30 g. Zuckersyrup auf einmal ein und sammelte den während 12 Stunden nach der Einnahme erhaltenen Harn. Auch dieser Harn gab, ebenso wie der vorige behandelt, keine Eisenreaction. Das Eisen wird hauptsächlich durch die Fäces aus unserem Körper entfernt. Die im Harn des Meerschweinchens erlangten Eisenreactionen rühren von der starken Einspritzung her, so dass sich das Blut des Thieres gewissermaassen übersättigt zeigte.

Verf. setzte seine Versuche mit Menschenharn noch weiter fort und verstärkte nach und nach die Dosen des Eisenpeptonates. Ist jedoch nun durch die erlangten fortwährend negativen Resultate geneigt, sich der Ansicht von Bouchardat, Claude Bernard und Dragendorff anzuschliessen, die es vergebens versuchten, Eisen im Harn aufzufinden. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 76.*)  
C. Kr.

**Ueber Natriumborat** theilte Peligot der Société d'Encouragement folgendes von Wideman Beobachtete mit: Löst man 12 Kilog. krystallisirtes Natriumcarbonat in 2 Liter Wasser, setzt Borsäure bis zur Sättigung zu und erhitzt zum Sieden, so erhält man eine Lauge von 36° B. und Natriumboratkryalle mit nur 5 Aeq. Wasser, während gewöhnlicher Borax 10 Aeq. enthält. Im Handel wünscht man prismatischen Borax, welchen man nur durch eine Krystallisation unter 56° gewinnt; der so bereitete Borax enthält 10 Aeq. Wasser, wogegen der bei einer Temperatur über 56° gebildete, in Octaëdern krystallisirende Borax nur 5 Aeq. Wasser einschliesst. Erhitzt man Borax (mit 5 oder 10 Aeq. Wasser) in einem Tiegel bis zum Schmelzen, giesst aus, pulverisirt und bringt von diesem Pulver auf nassgemachte Leinwand oder ungeleimtes



Papier, so beobachtet man eine sofortige Temperaturerhöhung, die auf ungefähr 80° Celsius steigt, aber niemals diesen Wärmegrad überschreitet. Diese beachtenswerthe Thatsache wurde öfters beobachtet und ist nur dem geschmolzenen Borax eigen; gebrannter Alaun, Kalk, sowie andere Körper, denen ihr Hydratwasser entzogen wurde, erhöhen bei Wasseraufnahme die Temperatur so sehr, dass die Haut diese Hitze nicht zu ertragen vermag. Da die Wärmeentwicklung durch geschmolzenen Borax längere Zeit gleichmässig anhält, so dürfte eine Verwendung desselben, um sofort warme Umschläge mit kaltem Wasser bereiten zu können, ohne dabei ein Verbrennen der Haut befürchten zu müssen, sowie zum Erhitzen von Wärmflaschen, Speisen etc., unter Umständen von Vortheil sein. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXIII. pag. 52. Mon. scient.*) C. Kr.

**Die Behandlung von Krätze auf dem Lande** lässt sich besonders bei mangelnden Bädern bequem nach Vorschrift von William Peters ausführen. Sie besteht in der Anwendung von Einreibungen einer Mischung, welche nach einer von Dr. Vidal gemachten Abänderung aus 2 Theilen Unguent. styracis und einem Theile Oel zusammengesetzt ist. Man macht damit 4 bis 5 Tage jeden Morgen und Abend eine Einreibung. Diese Salbe stillt bereits nach dem ersten Einreiben das Jucken und heilt den von der Krätzmilbe verursachten Hautausschlag sehr rasch. Diese Behandlung der Krätze ist vorzüglich, besonders bei Kindern, die sie sehr gut ertragen. Bei Kindern unter 3 Jahren genügt während 4—5 Tagen täglich eine Einreibung. Die Heilung erfolgt schnell. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXIII. pag. 66. Revue d'hygiène 1881.*) C. Kr.

**Wein aus Runkelrüben.** — Die bedrängte Lage, in welche der Weinbau, besonders in Frankreich, durch die Verheerungen der Phylloxera gekommen und welche, trotz aller dagegen versuchten Mittel, sich nicht bessern will, bespricht ein Oeconom Südfrankreichs im Journal vinicole und schlägt vor, wo nicht anders zu helfen sei, die der Vernichtung verfallenen Reben durch eine Varietät der rothen Runkelrübe zu ersetzen. Dieselbe ist sehr zuckerhaltig und lieferte dem Verf. nach der Gährung einen Wein, der in der Güte südfranzösischen Weinen nicht nachstand. Da die Pflanze jedes Klima verträgt und in jedem Boden gedeiht, so hält der Verf. seinen Vorschlag für beachtenswerth. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXIII. pag. 67.*) C. Kr.

**Leinsamenasche.** — Im Mittel von 31 Analysen erhielt Laudreau 3,60 % Asche, wovon 24,10 % mit 4,6 % Phosphorsäure in Wasser, 71,10 % mit 27 % Phosphorsäure in Salpeter-

säure löslich waren und 4,80 % aus Kieselsäure und unlöslichen Substanzen bestanden. Die Asche des russischen Leinsamens enthielt 40 % Phosphorsäure, die Asche in Frankreich cultivirten Leinsamens nahm im zweiten Jahre bis 15 oder 20 % Phosphorsäure ab. (*Ann. agronom. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 532.*) R.

**Untersuchung des persischen Insektenpulvers auf seinen wirksamen Stoff.** — Das persische Insektenpulver besteht aus den gepulverten Blüten von *Pyrethrum roseum* oder *Pyrethrum carneum*, Compositen, die in den Bergregionen des westlichen Asiens von Persien bis zum Kaukasus wachsen. Die Angaben darüber, worin die Insekten tödtende Kraft besteht, widersprechen sich: Rother (1876) schreibt sie einem Glucosid zu, das er Persicin nennt; Semenoff (1876) giebt an, aus den Blüten eine flüchtige Substanz erhalten zu haben; ein französischer Chemiker hält ein krystallinisches Alkaloid für den wirksamen Stoff; Oscar Textor kommt zu einem andern Ergebnisse.

Das Benzol-Percolat der fein gepulverten Blüten reagirte sauer und hinterliess beim Eindampfen einen weichen klebrigen Rückstand, der beim Erwärmen dünner wurde und leicht floss, aber keine Alkaloidreaction ergab. In Alkohol löste sich das Benzol-extract fast ganz. Die Lösung reagirte sauer und gab in angesäuertes Wasser geschüttet ein Weichharz als Niederschlag.

Ein Theil des Benzolextracts wurde mit calcinirter Magnesia zu Pulver verrieben und ein wenig desselben unter ein Glasgefäß gebracht, welches eine Fliege enthielt. Diese erlag der Wirkung des Giftes in drei Minuten, dasselbe geschah mit dem ebenso behandelten Weichharze, während das mit Benzol erschöpfte Pulver anscheinend gar nicht mehr wirkte. Es wurde mit 95 procentigem Alkohol percolirt, und der Trockenrückstand des Percolats mit Magnesia verrieben: er wirkt auf eine Fliege nicht giftig. Das Destillat einer frischen Portion ganzer Blüten enthielt keine Spur eines flüchtigen Oeles.

Es ergibt sich daraus, dass der giftige Stoff im Benzolextracte enthalten ist, Alkaloide sind nicht vorhanden. Der wirksame Stoff im persischen Insektenpulver ist nach Textor's Untersuchungen ein Weichharz.

Die giftige Wirkung des Pulvers scheint sich hauptsächlich gegen den Ernährungskanal und die Fähigkeit der Bewegung zu richten. Das Insekt läuft wild umher, scheint eine unangenehme Empfindung am Munde zu haben, sondert aus diesem eine wässrige Flüssigkeit aus und versucht eifrig mit den Vorderbeinen die Ursache des Reizes zu entfernen. Zunächst beginnen die Beine Zeichen von Schwäche zu zeigen und werden eventuell unfähig, den Körper zu tragen. Nun nimmt das Insekt seine Zuflucht zu

den Flügeln, fällt jedoch nach wenigen Flügelschlägen hilflos auf den Rücken. In dieser Lage sind die irritirenden Wirkungen auf den Ernährungskanal deutlich wahrzunehmen. Das vergiftete Insekt ist zwar unfähig sich zu bewegen, giebt aber noch bis zehn Stunden nach der Vergiftung Lebenszeichen zu erkennen. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. p. 491—493.) R.

**Untersuchung von Ericaceen.** — Um zu prüfen, ob die Ericaceen stets dieselben Stoffe enthalten, untersuchte Edward N. Smith nach derselben Methode, nach welcher Jungmann die Bestandtheile von *Uva ursi* isolirte, selbst gesammelte und präparirte Exemplare von *Chimaphila maculata*, Pursh; *Pyrola elliptica*, Nuttall; *P. chlorantha*, Swartz und *P. rotundifolia* var. *asarifolia*, Michaux.

Es wurde eine beträchtliche Menge Arbutin in Krystallen erhalten. Concentrirte Schwefel- oder Salzsäure löst die Krystalle allmählich ohne Farbenänderung. Mit Salpetersäure werden sie zuerst schwarz und lösen sich dann langsam, wobei die Säure eine gelbe Farbe annimmt und salpetrige Säuredämpfe ausstösst. Eine wässerige Lösung der Krystalle giebt die charakteristische blaue Farbe mit Jungmann's Phosphormolybdänsäure- und Ammoniak-Probe.

Eine blaue Farbe tritt mit diesem Reagens auch bei Lösungen von Morphinum, Aconitin, Atropin und Berberin auf, aber nicht in so verdünnten Lösungen wie bei Arbutin, wovon nach Jungmann noch 1 Theil in 140,000 Theilen Wasser deutlich angezeigt wird. Die Farbe wird in jedem Falle durch Erhitzen zerstört.

Um den Werth dieser Probe für Entdeckung von Arbutin in Pflanzen zu bestimmen, ohne dasselbe zu isoliren, wurden Versuche angestellt mit den Infusen von Belladonna, Aconit, Berberis, Digitalis, Senna, Lobelia, Toxicodendron, Absynth, Sabina u. a. Die Infusa wurden mit so viel Wasser verdünnt, dass sie völlig farblos waren und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Auf Zusatz von Phosphormolybdänsäure trat die charakteristische blaue Farbe nicht ein, wie es mit den Infusen von Ericaceen geschieht, die Arbutin enthalten.

Die mit jeder Pflanzenart einzeln angestellten Versuche ergaben fast ganz gleiche Resultate: Arbutin, Ericolin, Urson, Gerb-, Gallus- und Aepfelsäure (in *Chimaphila maculata* Gerb-, Gallus- und Citronensäure), Gummi, Zucker, Eiweiss, eine kleine Menge ätherisches Oel und etwas Farbstoff. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 549—552.) R.

**Zur Bestimmung des ätherischen Gehalts in Spiritus ätheris nitrosi** benutzte Henry L. Warne eine Methode, die sich basirt auf Umwandlung des Aethylnitrits in das entsprechende

Kalisalz und nachfolgende Oxydation desselben durch eine Lösung von übermangansaurem Kali von bekannter Stärke. Letztere wurde bereitet durch Lösen von 3 g. des krystallisirten Salzes in 1 Liter destillirtem Wasser und Normalisiren unter den gewöhnlichen Vorsichtsmaassregeln durch eine frische Lösung von reinem Eisen (Klaviersaiten). Zwei nahezu übereinstimmende Versuche ergaben im Mittel, dass 1 C. C. der Lösung 0,004861336 g. Eisen von Oxydul zu Oxyd oxydirte, also 0,002743182 g. reines übermangansaures Kali enthielt.

Eine gewogene Spiritusmenge wurde in eine Flasche mit Glaspöpsel gebracht, das 3 bis 4fache Volumen gesättigte alkoholische Kalilösung zugesetzt und auf dem Wasserbade digerirt, bis der Geruch nach Aethylnitrit ganz verschwunden war. Die Flüssigkeit wurde nahe zur Trockne verdampft, Wasser zugesetzt, filtrirt, mit Schwefelsäure angesäuert und mit der Permanganatlösung titrirt. Da 1 Molecül Kaliumpermanganat 5 Molecüle Kaliumnitrit zu Nitrat oxydirt, folglich 5 Molecüle Aethylnitrit anzeigt, so zeigen 316 (1 Molecül) Kaliumpermanganat 375 (5 Molecüle) Aethylnitrit an, woraus sich der ätherische Gehalt des Spiritus leicht berechnen lässt.

Die Prüfung von 10 Präparaten ergab:

No.	Wirkung von Kali bicarb.	Wirkung von Kalilösung		Aethyl- nitrit %
		nach 1½ Stunde	nach 24 Stunden	
1	Aufbrausen	gelbliche Färbung	gelb	0,7680
2	-	hellgelb	bräunlich gelb	0,2483
3	-	gelblich	gelb	0,2223
4	-	hellgelb	bräunlich gelb	0,4379
5	-	farblos	hellgelb	0,1415
6	-	hellgelb	bräunlich gelb	0,6593
7	-	fast farblos	-	0,7792
8	-	hellgelb	-	1,6049
9	-	-	-	0,7376
10	-	-	-	0,3862.

(*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. p. 605 seq.) R.

**Zur Bestimmung des Morphinumgehalts in Opiumtincturen** wandte Edward W. Smith sowohl das Verfahren von Hager an als auch das von Stapler, und zwar mit je 50 g. und mit 1 Fluidunze.

Hager's Methode: 50 g. Tinctur werden auf dem Wasserbade fast zur Trockne verdampft, 2 g. frisch gelöschter Kalk durch Verreiben zugesetzt und dann 48 C. C. destillirtes Wasser dazugebracht. Das Gemisch wird auf dem Wasserbade eine Stunde erhitzt, auf ein nasses Filter gebracht, der Rückstand mit warmem Wasser gut ausgewaschen, und das Filtrat auf 50 C. C. einge-

dampft. Während noch warm, werden 2 C.C. Aether, 6 Tropfen Benzol und 2,2 g. Salmiak zugesetzt, nach 24 Stunden die entstandenen Krystalle auf ein getrocknetes Filter gebracht, mit 16 C.C. Wasser gewaschen, bis 50° C. getrocknet und gewogen.

Staple's Methode: 50 g. Tinctur werden auf dem Wasserbade auf das halbe Volumen eingedampft, 24 Stunden bei Seite gesetzt, der schleimige Bodensatz durch Decantiren und Filtriren entfernt, das gleiche Volumen Alkohol zugesetzt und dann eine Mischung von 26 C.C. wässriges Ammoniak (0,960) mit 3,4 C.C. Alkohol. Nach 4 Tagen werden die Krystalle wie oben gesammelt; sie sind viel weisser als die nach Hager's Methode erhaltenen.

Die Resultate waren:

No.	Spec. Gew.	Aus 50 Grammen.				Aus 1 Fluidunze.			
		Nach Hager.		Nach Staples.		Nach Hager.		Nach Staples.	
		Grm.	Gran.	Grm.	Gran.	Grm.	Gran.	Grm.	Gran.
1	0,954	0,53	8,17	0,52	8,02	0,30	4,60	0,29	4,52
2	0,962	0,38	5,86	0,32	4,94	0,22	3,33	0,18	2,81
3	0,954	0,42	6,48	0,40	6,17	0,24	3,65	0,23	3,48
4	0,967	0,36	5,56	0,32	4,94	0,21	3,17	0,19	2,82
5	0,956	0,25	3,86	0,22	3,40	0,14	2,18	0,12	1,92

Die nach der Vereinigten Staaten Pharmacopöe aus Opium, das 10 % Morphium enthält, bereitete Tinctur enthält in jeder Fluidunze 3,75 Gran Morphium. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 604 seq.) R.

Ueber *Rubus villosus* schreibt Chester Johnson: Die Pflanze gehört zu den Rosaceen, ist zwar medicinisch von nur geringer Bedeutung, ist jedoch botanisch höchst interessant. Sie ist ein aufrechter, perennirender Strauch und wächst auf rauhem Weideland und in Dickichten im östlichen Theile der Vereinigten Staaten von Maine bis Süd-Carolina; allgemein bekannt als High Blackberry.

Die Blüten haben 5 weisse abgerundete Blumenblätter, zahlreiche Staubgefäße, stehen auf dem unregelmässig verzweigten Stamme in mehr oder weniger verlängerten Trauben und zeitigen schwarze multiple Früchte, die im August oder September reifen. Der Stamm ist der Länge nach gefurcht und mit starken abwärts gebogenen Stacheln besetzt.

Die Blätter sind unten schwach behaart, wechselständig, dunkelgrün, gewöhnliche Gestalt eiförmig, mit spitzem Apex und ungleich sägenartigem Rande. Längs der Mittelrippe stehen Stacheln, ebenso an Blattstiele entlang, der fast so lang ist wie das Blatt. Alle Zwischenstufen finden sich zwischen dem einfachen und aus

5 Nebenblättchen zusammengesetztem Blatte; die fünftheiligen entstehen aus den dreitheiligen durch Lappen, die an der Basis erscheinen, sich immer tiefer theilen und so ein neues Paar Blättchen bilden.

Die Wurzel hat  $\frac{1}{8}$  Zoll bis zur Stärke des kleinen Fingers Durchmesser und enthält ein zähes, holziges Meditullium. Die Wurzelrinde, in welcher alle Wirkungen der Pflanze concentrirt sind, ist aussen graubraun, dicht darunter dunklerbraun und schwach gerunzelt. Im Handel erscheint dieselbe abgeschält und von dem inerten holzigen Theile befreit.

*Rubus villosus* ist auch dadurch interessant, dass sich auf den Blättern ein winziger Fungus findet, dem Schleinitz den Namen *Aecidium nitens* gab. Dem blossen Auge erscheint er als orangefarbener Rost, bei 150 diametraler Vergrösserung besteht er aus einer grossen Anzahl rundlich körniger Körperchen, die von Erbsengrösse erscheinen, hell orange, bisweilen tief carmoisinroth sind. Sie haften an den Härchen, namentlich an der Unterseite der Blätter oftmals in solcher Menge, dass die Pflanze wie in Herbstfärbung oder von der Sonne verbrannt aussieht.

Hauptbestandtheil der Wurzelrinde ist Tannin, das sich in geringer Menge auch in den Blättern findet. Der angenehm säuerliche Geschmack der Früchte stammt von Citronen- und Apfelsäure. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. p. 595. 596.) R.

**Syrupus Sarsaparillae compositus**, zu dessen Bereitung die Vereinigte Staaten Pharmacopöe ohne ersichtlichen Grund Alkohol vorschreibt, stellt Fairthorne in folgender Weise durch intermittirendes Deplaciren her:

7 Hektog. mässig fein gepulverte Sarsaparilla nebst den andern Ingredientien in vorgeschriebener Menge, mit Ausnahme des Zuckers, ausreichend zu etwa 1 Gallone Syrup, werden locker in einen mit einem Kork geschlossenen Percolator gebracht und so viel kaltes Wasser aufgegossen, dass alles saturirt nass ist. Nach 24stündigem Stehen an einem kalten Orte wird der Kork entfernt, die Ingredientien in dem Displacirungsgefässe fest gepresst, und so viel Wasser durchlaufen gelassen, dass eine Pinte Flüssigkeit erhalten wird. Nach Zwischenzeit eines Tages wird in derselben Weise eine zweite Pinte, und nach abermals 24 Stunden eine dritte Pinte bereitet. Diese 3 Pinten werden gemischt und an einem kalten Orte aufbewahrt. Nun wird noch eine halbe Gallone Flüssigkeit percolirt und auf dem Wasserbade zu einer Pinte eingedampft, mit den andern 3 Pinten gemischt, der Zucker zugesetzt, unter Anwendung von Hitze gelöst, die bis auf 72° C. steigen sollte, um alles Eiweiss zu coaguliren, und colirt.

So bereiteter Syrup ist eben so stark als sonst wie darge-  
stellt, von Ansehen ist er noch besser, er ist dunkler und klarer.

Intermittirendes Deplaciren ist, wie aus Obigem ersichtlich,  
das abwechselnde Abziehen von Flüssigkeit, nach der Maceration,  
und Ruhenlassen der Ingredientien. Auf diese Art wird ein gründ-  
liches Erschöpfen der wirksamen oder medicinischen Bestandtheile  
eines Pflanzenstoffs bewirkt, auch wenn die Drogue nicht so fein  
gepulvert ist, wie bei continuirlicher Percolation nöthig. Das inter-  
mittirende Deplaciren verbindet die Vortheile der Maceration und  
der Percolation und ist als höchst practisch zu empfehlen. (*Ame-  
rican Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. p. 625  
bis 627.*) R.

**Die Früchte von Ammi Visnaga** (Lambert), deren  
Stammpflanze in Frankreich als „herbe aux cure-dents“ bekannt  
ist, untersuchte 1878 Ibrahim Mustapha und isolirte ein kry-  
stallisches Glucosid, das er nach dem arabischen Namen Kell  
Kellin nannte und in welchem er emetische und narcotische  
Eigenschaften auffand. Théodore Malosse (Montpellier) setzte  
1881 die Untersuchungen fort und erhielt 2% eines bräunlichen,  
öligen, scharfen Principes, Visnagol, das in Alkohol und Aether  
löslich, nicht flüchtig und von giftiger Wirkung ist. Drei krystal-  
lische Stoffe, vorläufig Visnagin  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\gamma$  genannt, von wel-  
chen die beiden ersten gegen Reagenspapier neutral sind, werden  
aus wässriger Lösung durch die Reagentien für Alkaloide gefällt.  
Mit Wasser erhitzt, schmilzt  $\beta$ -Visnagin nahe bei 60° C. zu einer  
öligen Flüssigkeit und löst sich bei längerem Sieden;  $\gamma$ -Visnagin  
ist in Aether und Benzin unlöslich und wird aus wässriger Lö-  
sung durch Kali, Natron und deren Carbonate, aber nicht durch  
andere Alkaloid-Reagentien gefällt.

Ein fettes Oel, 10,5%, schmolz bei 17° C. und gab beim  
Verseifen eine Säure, Ammistearinsäure genannt, welche  
die elementare Zusammensetzung der Stearinsäure hat, aber sich  
von dieser in Dichte, Schmelzbarkeit und Löslichkeit unterscheidet.

Die übrigen aus den Früchten erhaltenen Bestandtheile waren:  
lösliche Albuminoide 1,8; unlösliche Albuminoide 20,9; Glucose 2,9;  
stärkeartige Stoffe 5,0; Pflanzenfaser 6,4; Extract-, Farbstoff u. dgl.  
34,5; Feuchtigkeit 6,6 und Aschenbestandtheile 9,1%. (*American  
Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. p. 639 seq.*)  
R.

## C. Bücherschau.

---

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. G. Jäger etc. Erste Abtheilung, 26. Lieferung, enthält: Handbuch der Mathematik. Elfte Lieferung. 27. Lieferung: Handbuch der Mathematik. Zwölfte (Schluss-) Lieferung. Erste Abtheilung, 28. Lief. enthält Handbuch der Botanik. 9. Lief. Breslau, Eduard Trewendt 1881.

Die 26. Lieferung bringt die Fortsetzung der Integralrechnung von Prof. Dr. Heger (S. 705—848), welche in der 27. der Schluss-Lieferung (S. 849—902) zu Ende geführt wird. Es folgt dann von demselben Verfasser eine Abhandlung über „Ausgleichungsrechnung“ (S. 903—928) endlich, gleichfalls aus der Feder des Dr. Heger, eine Bearbeitung der „Renten-, Lebens- und Aussteuer-Versicherung“ (S. 929—959), welche in 3 Kapiteln die Lebenswahrscheinlichkeit, die Zinseszins- und Rentenrechnung und die Berechnung der Prämien für Renten-, Lebens- und Aussteuer-Versicherung behandelt. Eine Uebersicht der Literatur und ein Inhalts-Verzeichniss beschliessen diesen Band des epochemachenden Werkes.

In dieser 9. Lieferung des „Handbuchs der Botanik“ wird zunächst die Abhandlung des Dr. P. Falkenberg „Die Algen im weitesten Sinne“ (S. 303 bis 314) zu Ende geführt. Verf. bespricht die Klasse der Schizophyceen, eine bezüglich der ausserordentlichen Mannigfaltigkeit in ihrer Färbung interessante Pflanzengruppe, in welcher alle Schattirungen von gelb bis braun, purpurroth, oliven- und spangrün, stahlblau bis violett und blauschwarz vertreten sind. Indessen bieten die durch ungeschlechtliche Vermehrung sich fortpflanzenden Schizophyceen noch ein anderes Interesse durch ihre grosse Unempfindlichkeit gegen hohe Temperaturgrade und durch die Fähigkeit, in stark salzhaltigen Soolquellen vegetiren zu können.

„Diese Unempfindlichkeit gegen hohe Temperaturen, wie sie bei keiner anderen Pflanzengruppe bisher zur Beobachtung gelangt ist“, so schliesst Verfasser seine werthvolle Abhandlung „hat in Verbindung mit der ausserordentlich niedrigen Organisation und dem vollständigen Mangel eines Befruchtungsprocesses Cohn zu der Hypothese veranlasst, dass man in den Schizophyceen vielleicht jene Urpflanzen zu erblicken habe, welche als erste Organismen auf dem Erdball zu existiren vermochten, nachdem bei der fortschreitenden Abkühlung unseres Planeten organisches Leben auf ihm überhaupt möglich geworden war.“

Nun folgt eine Abhandlung des Prof. Dr. K. Göbel über die „Muscieneen“ (S. 315—402), welche uns mit einer vortrefflichen, durch gute Abbildungen veranschaulichte Bearbeitung der Lebermoose, Laubmoose und Sphagnaceen beschenkt.

Verf., ein Schüler von Sachs, hat sich dessen berühmtes Lehrbuch wohl zum Muster genommen, nichtsdestoweniger aber auch die Resultate eigener Forschungen in seine Arbeit verwebt. Unter so vielen interessanten Beobachtungen finden wir beispielsweise auch über die Lebensdauer der perennirenden Laubmoose einige Mittheilungen. So schätzt z. B. Prof. Reichardt in Wien das



Alter des tuffbildenden *Gymnostomum curvirostrum* an einem bestimmten Standort auf gegen 3000 Jahre, eine Zahl, die natürlich weit davon entfernt ist, eine auch nur annäherungsweise exacte zu sein, da hierbei noch eine ganze Anzahl von Nebenumständen in Betracht kommen. Die Zeit, welche zur Bildung eines anderen Tufflagers, bei St. Johann, in welchem *Hypnum commutatum* noch zu erkennen ist, erforderlich war, wird von Unger auf 5964 Jahre berechnet, *Hypnum commutatum* wächst jedoch viel rascher, als *Gymnostomum curvirostrum*, das jährlich nur 3 Linien durchschnittlich ansetzt. Immerhin mögen diese Zahlen dazu dienen, ein Beispiel für die fast unbegrenzte Vegetation perennirender Moose abzugeben.

Nach dieser Abhandlung beginnt eine Darstellung der „Bacillariaceen (Diatomaceen)“ von Prof. Dr. E. Pfitzer (S. 403—414); mit dem Vorkommen und äusseren Ansehen der Bacillariaceen anfangend und bis zu ihrem Baue fortgeführt, geschmückt mit vorzüglichen Abbildungen solcher Repräsentanten aus dem Kieselguhr von Eger und dem Tripelgestein von Richmond in Virginien, A. Geheeb.

### Annali di Chimica applicata alla Medicina, diretti da Pavesi e Schivardi. Milano.

Vor uns liegen einige Monatshefte dieser Zeitschrift für medicinische Chemie, deren Existenz wohl nur wenigen deutschen Collegen bekannt sein dürfte. Wenn gleich in erster Reihe für ein ärztliches Publikum bestimmt, bietet sie doch auch für den Apotheker einiges Interesse, wenigstens in ihrem „Farmacia“ überschriebenen Abschnitt, vielleicht auch in demjenigen, welcher die Ueberschrift „Terapeutica“ trägt. Werden doch auch in unserer deutschen pharmaceutischen Fachpresse therapeutische Notizen von Jahr zu Jahr häufiger und wohl meist nicht ungern gesehen. Allerdings haben solche für den Apotheker in Ländern romanischer Zunge weit höheren Werth, weil dort die Consultation des Apothekers in leichten Erkrankungen nicht wie bei uns einen verpönten Abusus, sondern die selbstverständliche Regel bildet.

Von pharmaceutischem Interesse ist in den vorliegenden Heften zunächst ein Vorschlag von Ricci: Sulla conservazione degli estratti mediante la glicerina. Unter voller Würdigung der von Duquesnel eingeführten Bereitungsweise der Extracte mit Glycerin, welche im fertigen Zustande 50 Procent ihres Gewichtes Glycerin enthalten, glaubt der Verfasser doch einem einfachen Glycerinzusatz von 10 Procent den Vorzug geben zu müssen, weil diese Menge zur Conservirung der Extracte und dauernden Erhaltung ihrer geschmeidigen Consistenz hinreicht, die dort nothwendige Verdoppelung der zu reichenden Dosis hier wegfällt, ausserdem auch bei der Verwendung zu Pillen kein zu grosses Volumen der letzteren erforderlich wird.

Einige sich anschliessende Vorschriften zum Ueberziehen von Pillen mit Gelatine oder auch mit Tolubalsam sind einem amerikanischen Journal, die Betrachtungen über die fleischfressenden Pflanzen im Allgemeinen und über *Carica Papaya* im Besonderen von Dr. Gatti der „Gazzetta degli Ospedali“ entnommen, wie denn überhaupt Originalarbeiten der seltenere Fall in der genannten Zeitschrift sind. In der an zweiter Stelle erwähnten Abhandlung constatirt Gatti, dass ihm Auszüge von *Carica Papaya* bei Behandlung chronischer Diarrhöe von Säuglingen die besten Dienste geleistet haben. Wenn er ferner bemerkt, es sei wahrscheinlich, dass *Carica Papaya* ein energisch wirkendes und leicht isolirbares Verdauungsferment enthalte, so können wir hinzufügen, dass wir dieses Ferment im reinsten Zustande als von Merck dargestelltes Papayotin jüngst in den Händen gehabt und uns durch den Versuch überzeugt haben, dass dasselbe im Stande ist, von zwischen Filtrirpapier getrocknetem Blutfibrin sein zweihundertfaches Gewicht binnen wenigen Stunden zu verdauen.

Weiterhin belehrt uns Limousin, wie schwierig es für den Laien sei, sich in kunstgerechter Weise einen Aufguss von irgendwelchen Vegetabilien zu bereiten, und dass er deshalb die „Saccaro-Tisana“, den Zuckerthee oder besser Theezucker erfunden habe, denn so nennt er den in feste Form gebrachten Verdampfungsrückstand von Auszügen medicinischer Vegetabilien, in denen Zucker gelöst wurde. Ein Stück solchen „Kräuterzuckers“, wie wir das Präparat schlichter nennen würden, soll dann durch Lösen in Wasser einen tadellosen „Thee“ geben. Eine Vorschrift zu einem schön grünen Unguentum Populi zeigt, wie bei uns veraltete Mittel in anderen Ländern noch gebeit und gepflegt werden.

Aus der Zeitschrift „La Farmacia“ ist eine Mittheilung von Plevani über einen Apparat zur Bestimmung des Bleiweisses in der Bleiglätte entlehnt. Wer je einmal eine Kohlensäurebestimmung im Marmor durch Ermittlung des Gewichtsverlustes nach dem Austreiben der Kohlensäure durch Chlorwasserstoff gemacht hat, wird aus der Beschreibung mit Vergnügen einen alten Bekannten erkennen. Natürlich wird statt der Salzsäure in diesem Falle Salpetersäure benutzt.

Eine Abkochung der Blätter von Nerium Oleander scheint in Italien häufig zur Erzielung eines Abortus benutzt zu werden, wenigstens begannen wir in der Zeitschrift einer Abhandlung über die Reactionen des Oleandrins, welche mit der Erklärung des Verfassers Finocchi schliesst, dass nach dem heutigen Stande der chemischen Wissenschaft es kein Mittel gebe, in den Eingeweiden einer in Folge des Genusses von Oleanderabkochung zu Grunde gegangenen Frau mit Sicherheit den Gebrauch dieses Abortivmittels nachzuweisen, weil die Reactionen des Oleandrins eben in allen Punkten mit denjenigen eines der Selmi'schen Ptomaine übereinstimmen.

Vom toxiologischen auf das therapeutische Gebiet übergehend, stossen wir auf eine Aeusserung Fenoglio's über das „Fer Bravais“, welches er bei der Behandlung der Bleichsucht zwar nicht, wie Bertholet es behauptet, gänzlich wirkungslos, aber doch weit weniger wirksam gefunden hat, als Blaud'sche Pillen oder Eisenlactat. Die stattgehabte Wirkung auf den Organismus wurde nach einer exacten Methode, nämlich durch Bestimmung der Hämoglobinzunahme im Blut nachgewiesen.

Weder die Empfehlung von Jodoformbougies zur Behandlung der Gonorrhöe, noch diejenige des Chinintannats in der Kinderpraxis wegen seiner Geschmacklosigkeit, oder des Bromkaliums bei Blasenkatarrh, der mit salicylsaurem Natron getränkten Compressen bei Gelenkentzündungen, der Glycerineinreibungen bei Blattern, des Pilocarpins gegen Nachtschweisse, noch endlich die Beschreibung der Gefahren eines fortgesetzten Chloralgebrauches bieten für uns etwas Neues, und wenn unter der Rubrik „Chemica industriale“ die amerikanische Erfindung des Celluloids, bekanntlich aus Pyroxylin und Campher hergestellt, besprochen, Vorschriften zu einem Cautschuk Kitt und zu Opodeldoc mitgetheilt werden, so interessirt uns vielleicht hiervon nur die in letzterem Falle angegebene Entfärbung mit Thierkohle, dagegen finden wir in dem der allgemeinen Chemie gewidmeten Abschnitt eine interessante Studie von Paterno über eine Reihe von Fluorsubstitutionsproducten, speciell über die drei von der Theorie vorausgesehenen Fluorbenzoesäuren.

Wenn wir noch hinzufügen, dass die Abschnitte „Varietà“, „Notizie“ und „Rivista bibliografica“ mit dem für sie passenden Material ausgestattet sind, so glauben wir den Charakter der Eingangs genannten Zeitschrift hinreichend skizzirt zu haben.

Heidelberg, im Februar 1882.

Dr. Vulpius.

## On the temperature of fresh-water lakes and ponds.

Diesen Titel trägt eine Brochüre von Ripley Nichols in Boston, worin derselbe die Ergebnisse einer langen Reihe von Temperaturmessungen mittheilt, welche er zu den verschiedensten Jahreszeiten in allen möglichen Tiefen mehrerer amerikanischer Süßwasser-Teiche und Seen angestellt hat. Seine Beobachtung eigenthümlicher und ganz unerwarteter Temperaturschwankung berechtigen zu dem Schlusse, dass ununterbrochene, aber in ihrem Sinn und ihrem Werthe wechselnde Communicationen zwischen dem Inhalt solcher natürlicher Wasserbehälter und dem Wasser des sie umschliessenden Terrains stattfinden, man also bei der Benutzung derselben zur Wasserversorgung von Städten mit anderen Factoren zu rechnen hat, als bei einem völlig wasserdichten künstlichen Reservoir.

Heidelberg.

Dr. *Vulpius*.

Prof. Dr. Henkel's Grundriss der Allgemeinen Waarenkunde für das Selbststudium wie für den Unterricht an Lehranstalten, zugleich Hand- und Nachschlagebuch für Kaufleute jeder Branche. Dritte, durchaus umgearbeitete Auflage von Prof. Dr. Feichtinger an der K. Industrieschule in München. Mit 7 Holzschnitten. Stuttgart 1882. Verlag von Julius Mayer.

Das vorliegende Werk ist zwar, wie schon der Titel andeutet, nicht direct für pharmaceutische Kreise bestimmt; jeder Apotheker muss sich aber in der gegenwärtigen Zeit auch mit der Waarenkunde im weiteren Umfange vertraut machen und kommt er in die Lage, in dem oder jenem Falle eine Auskunft nöthig zu haben, wird er sich nicht vergebens an Henkel's Grundriss wenden. Das Buch bildet auf alle Fälle eine höchst nützliche Completirung einer pharmaceutischen Bibliothek, und es kann die Anschaffung desselben, welches Ref. auch in den zwei vorhergehenden Ausgaben näher kennen gelernt hat, bestens empfohlen werden.

Die Eintheilung und Anordnung des Materials ist in der dritten Auflage des Werkes im Wesentlichen dieselbe wie früher geblieben; sie nimmt sich stellenweise ziemlich geschnitten aus. Da werden z. B. Dynamit und Butter direct nebeneinander besprochen und „Krähenaugen, Flohsamen und Tonkabohnen“ bilden die siebente Gruppe (Samen) des von Arzneiwaaren und Drogen handelnden Abschnitts. Das ist aber nebensächlich, besonders für den Apotheker, der aus diesem Werke ja doch nicht seine pharmakognostischen Kenntnisse bereichern kann und will und sich durch andere vortrefflich geschriebene Kapitel, z. B. die über Gewebestoffe und Gespinnstfasern, reichlich entschädigt finden wird; es stört auch sonst nicht, weil ein sehr ausführliches und sorgfältig ausgearbeitetes Register vorhanden ist.

Druck und Papier des Werkes sind sehr gut.

Dresden.

G. *Hofmann*.

Die reichsgesetzlichen Bestimmungen über den Verkehr mit Arzneimitteln. (Kaiserliche Verordnung vom 4. Januar 1875.) Unter Benutzung der Entscheidungen der deutschen Gerichtshöfe erläutert von Dr. H. Böttger, Redacteur der pharmaceutischen Zeitung. Berlin, Verlag von Julius Springer. 1882.

„Die Rechtsprechung über die Materie, welche die Kaiserl. Verordnung vom 4. Januar 1875 behandelt, darf gegenwärtig im Wesentlichen als abge-

geschlossen betrachtet werden. Ausser einer im Gesetzeswege erlassenen Declaration zu der Verordnung sind Sinn und Meinung derselben durch eine Reihe principiell übereinstimmender Entscheidungen höherer und niederer Gerichtshöfe festgestellt, ferner durch Erkenntnisse des preussischen Oberverwaltungs-Gerichts die Grenzen der den Droguisten äusserlich zustehenden Befugnisse, namentlich so weit sie die Titel und Firmenschilder derselben betreffen, gezogen worden. Eine zusammenhängende Darstellung der über den Arzneihandel ausserhalb der Apotheken bestehenden Gesetzgebung dürfte somit gegenwärtig practisch zulässig sein.“

Diese dem Werkchen selbst entnommenen Worte werden den Leser am Besten über Zweck und Werth desselben unterrichten und wenn der Leser sich überdies erinnert, wie bewandert der Verf. auf dem vielverschlungenen und labyrinthähnlichen Gebiete der Apotheken-Gesetzgebung ist, so wird er im Voraus überzeugt sein, dass diese Zusammenstellung von Bestimmungen und Entscheiden sich nach vielen Seiten als sehr nützlich erweisen dürfte.

Dresden.

G. Hofmann.

---

Ausführliches Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie, bearbeitet von Dr. Ernst Schmidt, Professor der Chemie und Pharmacie an der Universität Halle. Zweiter Band. Organische Chemie. Zweite Abtheilung. Braunschweig, Druck und Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn. 1882.

Von dem Schmidt'schen Werke, welches wir schon mehrmals ausführlicher zu besprechen Gelegenheit hatten, liegt jetzt die zweite Abtheilung des zweiten Bandes vor. Dieselbe reiht sich den früheren ebenbürtig an; sie enthält die Acrylverbindungen, einige Aminbasen von pharm. Interesse, die Cyanverbindungen in ausführlicher Besprechung, die selbstverständlich in erster Linie der Blausäure, sowie ihrem Nachweise u. s. w. zu gute kommt, sodann die Amid-derivate der Kohlensäure — vornehmlich den Harnstoff — und der Thiokohlensäure. In dem folgenden Abschnitte „Harnsäure und deren Derivate“ finden wir eine vorzügliche Abhandlung über den normalen und den pathologischen Harn, sowie dessen qualitative und quantitative Untersuchung. Als hochbedeutendes und entsprechend ausgeführtes Kapitel folgt hierauf die Gruppe der Kohlehydrate, bei der ad vocem Stärke die sehr vielen, brillanten Zeichnungen hervorzuheben sind.

Nunmehr gelangen zur Besprechung die organischen Verbindungen mit geschlossener Kohlenstoffkette, wobei das Benzol und seine Homologen, die ein-, zwei- und dreiatomigen Phenole, die aromatischen Alkohole und Säuren und die Verbindungen der Indigogruppe diejenigen mit einem Benzolkern ausmachen; ihnen schlossen sich an Benzolderivate mit 2 oder mehreren Benzolkernen, unter anderen die Naphtalin- und Anthracenverbindungen. Das nächste Kapitel handelt von den „Theerfarbstoffen“, welche dem Zwecke des Werkes entsprechend natürlich nur cursorisch vorgenommen werden konnten; der für uns weit wichtigere Abschnitt „Aetherische Oele“ beginnt sodann und wird in der hoffentlich bald erscheinenden nächsten Abtheilung des Werkes seine Erledigung finden.

Gesseke.

Dr. Carl Jehn.

**Revue der Fortschritte der Naturwissenschaften.** Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrter von der Redaction der „Gaea“ Dr. Hermann J. Klein. Neue Folge, zweiter Band. Köln und Leipzig. Verlag von Eduard Heinrich Mayer. 1882.

Unter Hinweis auf frühere Besprechungen sei hier nur kurz die Mittheilung gemacht, dass soeben die dritte Lieferung des zweiten Bandes erschienen ist. Dieselbe enthält den Schluss der „Astronomie“ und die „Meteorologie.“

Geseke.

Dr. Jehn.

**Handbuch der Pharmaceutischen Praxis.** Für Apotheker, Aerzte, Droguisten und Medicinalbeamte, bearbeitet von Dr. Hermann Hager. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten. Ergänzungsband. 8. und 9. Lieferung. Berlin, Verlag von J. Springer.

Die vorliegenden zwei Lieferungen reichen im Buchstaben P bis zum Artikel Pix und geben wiederum Zeugniß von dem unermüdlichen Sammel Fleiß und der grossen Sachkenntniß des Verfassers. Es mag in dieser Beziehung besonders auf die Artikel Olea pinguis, Opium (23 Seiten ausfüllend), Panis, Pepsin und Pepton-Pigmenta (36 Seiten) u. s. w. hingewiesen sein.

Der Ergänzungsband war zu 6 Lieferungen geplant, dann sollten es 8, zuletzt 10 werden; jetzt theilt der Verf. den Lesern mit, dass das gesammelte reiche Material noch mindestens drei Lieferungen nöthig machen werde und bietet für die Raumüberschreitung um Indemnität. Sie wird ihm sicher allseitig und gern gewährt werden.

Dresden.

G. Hofmann.

**Handbuch der organischen Chemie** von Dr. F. Beilstein, Professor der Chemie am technologischen Institute zu St. Petersburg. Verlag von Leopold Voss in Leipzig.

Die vorliegende achte und neunte Lieferung enthalten die aromatischen Säuren der Formel  $C^aH^{2a-8}O^2$ , die Anhydro- und Thioanhydrobasen, die Kohlenwasserstoffe  $C^aH^{2a-8}$  und  $C^aH^{2a-10}$  und so weiter um je 2H fallend bis zu den Kohlenwasserstoffen von der Zusammensetzung  $C^aH^{2a-4}O$ . Darauf folgt als einziger Kohlenwasserstoff von unbekannter Zusammensetzung das Chrysogen, welches von Fritzsche aus dem Rohanthracen erhalten wurde. Sodann werden die Phenole mit 1, 2, 3, 4 und 6 Atomen O besprochen, welche den obigen Kohlenwasserstoffen entsprechen; ihnen folgen die Alkohole der aromatischen Reihe von  $C^aH^{2a-8}O$  an und zuletzt die aromatischen Säuren der Formel  $C^aH^{2a-10}O^2$  (und bezw. — 12, 14, 16 und 18).

Geseke.

Dr. Jehn.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

17. Band, 6. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

### Ueber officinelle Benzoësäure.

Von C. Schneider in Sprottau.

Durch die (Archiv 219, 5. 1881) von Schacht veröffentlichte Arbeit über „das Verhalten der verschiedenen Benzoësäure-Sorten des Handels und ihrer Natriumsalze gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung“ sind viele Hände und Federn in Bewegung gesetzt worden, so dass ich fast Anstand nehmen möchte, darauf nochmals zurück zu kommen, wenn nicht neuerdings an die Oeffentlichkeit getretene Stimmen mir diese Pflicht auferlegten.

Schacht hatte den Nagel auf den Kopf getroffen, als er durch seine Untersuchungen die bis dahin fast ausnahmslos vertretenen Ansichten über Unterscheidungs-Merkmale der verschiedenen Benzoësäure-Sorten des Handels richtig stellte, und den Einfluss des Handels auf die Beschaffenheit speciell auch dieses pharmaceutischen Präparates unter eine grelle Beleuchtung brachte. — Es fällt ja sicher Niemandem ein, die unter der Bezeichnung „Acid. benzoic. e gummi sublimatum“ im Handel angebotene Benzoësäure als „den Anforderungen der ersten Auflage der Deutschen Pharmacopöe nicht entsprechend“ zu bezeichnen, weil dieses Gesetzbuch ein Kriterium für eine ächte aus Siam-Harz sublimirte Benzoësäure nicht kannte, ja, nicht einmal eine Vorschrift zu deren Darstellung gegeben hatte. — Die Anforderungen der Pharmacopöa Ed. I werden von den Präparaten des Handels durch weisses schönes Aussehen dem äusseren Anscheine nach ja bei Weitem übertroffen; (denn die Pharm. g. fordert: „es seien weissliche alsbald gelblich werdende Krystalle.“)

Schacht hat nun dem recht fühlbaren Mangel einer Erkennungsmethode für ächte aus Siam-Benzoe-Harz durch Sublimation gewonnene Benzoësäure abhelfen wollen, und dies ist ein sehr grosses Verdienst.

Wie weit die Aufstellung einer absolut sicheren Erkennungsmethode überhaupt möglich ist, möchte ich jetzt mir zu untersuchen gestatten.

Was Schacht ganz unzweifelhaft gelungen und von keiner Replik angefochten worden ist, ist die sichere Unterscheidung der ächten sublimirten Siam-Benzoeäure von den gegenwärtig im Handel angebotenen Benzoësäure-Sorten.

Wer übrigens ein einziges Mal ächte sublimirte Siam-Benzoeäure gesehen und gerochen hat, wird über den himmelweiten Unterschied zwischen dieser und der sogenannten Harz-Benzoeäure des Handels ausser Zweifel sein; doch ist die Nase nicht ein Reagens, welches nicht noch ärgeren Täuschungen unterworfen sein könnte als das Auge.

Nachdem Schacht's Arbeit erschienen war, gab zuerst Dr. Vulpus-Heidelberg (Pharm. Ztg. No. 97) an, dass er ein von Merck-Darmstadt bezogenes *Natrum benzoicum* und *Acid. benzoicum* der Schacht'schen Probe unterzogen und dieselben als ächte Siam-Harz-Präparate befunden habe. Diese Veröffentlichung veranlasste mich, 1 Kilo ächter sublimirter Siam-Harz-Benzoeäure bei Merck zu bestellen, ich erhielt aber die Nachricht, dass augenblicklich kein Vorrath davon vorhanden sei. — Fast gleichzeitig sandte mir Schacht eine Probe des Vulpus'schen *Natrum benzoicum* zu, in welcher ich die von Dr. Vulpus behauptete Uebereinstimmung mit dem Resultate der Schacht'schen Probe, ebensowenig als Schacht finden konnte. In No. 103. Pharm. Ztg. erschien dann eine Berichtigung von Vulpus, worin derselbe die Differenz der Resultate durch die Grösse der verschiedenen Tropfröhren-Oeffnungen erklärte.

Mittlerweile gab Bernbeck-Speyer seine Zustimmung zu den Resultaten Schacht's (No. 101. Pharm. Ztg.) zu erkennen, glaubte aber darauf aufmerksam machen zu sollen, dass ein Gehalt an Zimmtsäure ganz dieselben charakteristischen Reaktionen hervorruft, als der Gehalt an ätherischem Brenzöl der ächten Siam-Benzoeäure, ja, es konnte seine Ausführung auch wohl die Deutung zulassen, dass er die Wirkung des Permanganats auf die —

von der Pharm. germ. perhorrescirte — Anwesenheit von Zimmtsäure zurückführen zu sollen glaubte.

Jetzt trat Herr Dr. Mylius mit bekannter Schärfe gegen die Resultate Schachts auf, verkannte jedoch gänzlich den wahren Werth und Kern der Schacht'schen Arbeit, indem er vom Standpunkte des reinen Chemikers aus, die arzeneiliche Wirkung der Benzoëssäure von deren chemischen Reinheit abhängig erscheinen liess, und aussprach, man könne durch einen beliebigen Zusatz von Zimmtsäure (oder irgend einer anderen reducirenden Substanz) jede Benzoëssäure für die Probe des Herrn Schacht stichhaltig machen.

Herr Schlickum griff nun (Pharm. Ztg. No. 4. 1882) den bereits von Bernbeck angeregten, und von Dr. Mylius festgehaltenen Gedanken auf, „dass die reducirende Wirkung der sublimirten Benzoëssäure ev. einem Gehalte an Zimmtsäure zugeschrieben werden könne“ und erweiterte denselben zu dem Ausspruche:

„Die aus dem Benzoë-Harz gewonnene Säure entfärbt Kali hypermanganicum in dem Grade, in welchem das Harz Zimmtsäure enthält.“

Die Nichtstichhaltigkeit dieser Sentenz glaube ich durch die (Pharm. Ztg. No. 20) geschehene Veröffentlichung meiner kleinen Versuche nachgewiesen zu haben, und hat Herr Schlickum sich in einem (No. 24. Pharm. Ztg.) erschienenen Aufsätze mit meinen Resultaten einverstanden erklärt (p. 176. Sp. I. al. 3 bis 6.) Wenn er dies den Resultaten der Prüfung der auf nassem Wege bereiteten Benzoëssäure Schacht's gegenüber nicht glaubte thun zu können, so scheint ihm nicht gegenwärtig gewesen zu sein, dass Schacht bei der Untersuchung (nach seiner Methode) nur 5 Tropfen der  $\frac{1}{2}$  %igen Permanganat-Lösung anwendete, also übereinstimmende Resultate erhalten hatte, während dieselben von den nach meiner Methode, welche mit 16 Tropfen derselben Permanganat-Lösung angestellt waren, abweichen mussten.

Die Pharm. germ. Ed. II. aber hat nicht Acid. benzoicum via humida paratum, sondern allein e resina Siam sublimatum recipirt, und den Zimmtsäuregehalt so weit darin perhorrescirt, dass dieses Präparat mit Permanganat erwärmt keinen Geruch nach Bittermandelöl zeigen darf.



Es muss sich also darum handeln, eine Benzoësäure darzustellen, und vorrätig zu halten, welche den von der neuen Auflage der Pharmacopoea gemachten Anforderungen entspricht. Die Darstellung des Natrium benzoicum fordert die Pharm. nicht aus dieser ächten sublimirten Harz-Säure, (die ihre Aufnahme lediglich ihrer Wirkung als Expectorans verdankt) und kann daher die Darstellung des Natronbenzoats aus einer reinen Handelsbenzoësäure (Toluol-Benzoësäure) unbedenklich geschehen.

Bekanntlich ist der Verbrauch der sublimirten Benzoësäure kein so bedeutender, dass nicht jeder Apotheker in den Stand gesetzt sein könnte, sich der Selbstdarstellung seines kleinen Bedarfs zu unterziehen; dieselbe ist ja doch bekanntlich das Allereinfachste von der Welt.

Ich habe den von Hager (Comment. S. 42) empfohlenen kleinen Apparat auf einer viel- und kleinflammigen, leicht regulirbaren Gaslampe vorsichtig bis  $150^{\circ}$  —  $160^{\circ}$  C. erhitzt. Das Gemisch aus gepulvertem Siam-Harz (1 Gew. Thl.) und trockenem Sande (2 Gew. Thl.) muss etwa eine Woche lang gut über Aetzkalk ausgetrocknet sein.

Auf diese Weise erhielt ich aus 450,0 g. Siam-Harz (prima):  
nach . . . 20 Stunden 33,0 g. Benzoësäure

- weiteren	10	-	15,0	-	-	nachd. der Rückstand jedes- mal gepulvert worden.
-	18	-	7,5	-	-	

55,5 g.

Aus abermals 450,0 g. desselben Siam-Harzes:

nach 24 Stunden 24,0 g. Benzoësäure

- 40 - 32,5 - -

(in jedesmaligen Intervallen v. je 10 Std.): 56,5 g.

Ich erhielt demnach aus 900,0 g. Siam-Benzoë 112,0 sublimirte Benzoësäure, also 12,44 %.

Ein andermal jedoch nur 10,97 % bei Verarbeitung von 2450,0 g. Siam-Harz. — Dies ergibt im Mittel 11,37 % Ausbente an Benzoësäure.

Stellt sich nun der Preis besten Siam-Harzes auf 17 Mark p. Kilo, so ist der Kostenaufwand für verarbeitete 3350,0 g. Harz rund 57 Mark. Dafür wurden nun 381,0 g. Siam-Benzoësäure gewonnen, also kostet 1 g. derselben — ohne Entschädigung für Arbeit und Heizung — 14,2 pf., das Kilo demnach 142 Mark. Arbeits-

und Feuerungskosten müssen aber mindestens auf 3—4 pf. pro 1 g. veranschlagt, und der Preis der Arznei-Taxe dementsprechend — nicht, wie es zeither geschah, auf der Basis der Position der Preis-Courante der Drogenhändler für Acid. benzoic. e gummi subl. — festgestellt werden.

Man sieht aus der verhältnissmässig geringen Ausbeute, dass durch Sublimation nur ein Theil der in Harz enthaltenen Benzoëssäure gewonnen werden kann. Der eigentliche Gehalt, den ich aus 7 verschiedenen Proben Siam-Harzes ermittelte, betrug fast durchweg ein wenig über 17 %.

Auf nassem Wege (Scheele) gewann ich aus demselben (zur Sublimation verwendeten) Harze 15,12 % krystallisirte Benzoëssäure.

Herr Schlickum schlägt nunmehr als Verbesserung meiner (Pharm. Ztg. No. 20) angegebenen Prüfungs-Methode vor: nur 6 bis 10 Tropfen (anstatt der von mir verwendeten 16 Tropfen) einer  $\frac{1}{2}$  % tigen Permanganat-Lösung anzuwenden, und deren Wirkung sofort oder nach 5 Minuten (anstatt nach 8 Stunden) auch hinsichtlich der Entwicklung eines Bittermandelöl-Geruchs zu beobachten.

Dagegen ist aber zu bedenken zu geben, dass eine aus bestem Siam-Harz sublimirte Benzoëssäure sehr wohl 16 Tropfen  $\frac{1}{2}$  % tiger Permanganat-Lösung in 8 Stunden bis zur Farblosigkeit zu reduciren im Stande ist, und bei Anwendung einer geringeren Menge Permanganat ein künstliches Sublimat aus gleichen Gewichtstheilen Toluol-Benzoëssäure und Siam-Harz (S. Ph. Ztg. No. 20. No. 146) nicht mehr mit Sicherheit unterschieden werden kann; auch die Einwirkung des Permanganats bei gewöhnlicher Temperatur (wie Schlickum dies zu wollen scheint) auf ev. vorhandene Zimmtsäure eine Abschwächung der Anforderungen der Pharm. germ. Ed. I. bedeuten würde, welche ausdrücklich „Erhitzung“ vorschreibt:

Es ist auch ganz zweifellos, dass bei genauer Befolgung einer Vorschrift — die ich zu meinem grössten Bedauern auch in der Editio altera schmerzlich vermisse — eine Benzoëssäure gewonnen werden muss, welche in ihrem Verhalten gegen Permanganat sich stets gleich bleibt. Wenn bei der Darstellung der Benzoëssäure von mir 28 resp. 40 Stunden auf

die Gewinnung des zweiten bis fünften Sublimats (cf. No. 20 Pharm. Ztg.) verwendet wurden, so geschah dies nur, um die in dem kostbaren Probe-Material enthaltene Benzoësäure möglichst vollständig zu gewinnen, und andererseits das Verhalten der späteren Sublimationsfractionen gegen Permanganat genügend kennen zu lernen. (Das Ganze hatte daher nur wissenschaftliche Bedeutung). In praxi verfahre ich anders, weil der Preis der aufgewendeten Heizung in keinem rentablen Verhältnisse zu der Menge des letzten Fractionsproductes steht. So erhielt ich z. B. bei der 4. und 5. Sublimation aus 450,0 g. Siam-Harz nur noch 5,0 resp. 3,0 g., also in Summa 8 g. durch eine zwanzigstündige Feuerung.

Mischt man 1 Thl. gepulverter zimmtsäurefreier Siam-Benzoë mit 2 Theilen trocknen weissen Sandes, füllt damit das Sublimationsgefäss zu  $\frac{2}{3}$  an, erhitzt allmählich auf circa 150° C., und erhält den Apparat auf dieser Temperatur 20 Stunden lang, so ist im ersten Sublimat die Hälfte bis  $\frac{2}{3}$  des erhaltbaren Benzoësäure-Gehaltes aufsublimirt. Pulvert man den Kuchen nun nochmals, vermischt ihn mit der Hälfte seines Gewichtes trocknen Sandes, und sublimirt zum zweiten Male, so beträgt das zweite Sublimat meist fast die Hälfte des ersten. Eine dritte Sublimation lohnt nicht mehr ohne nochmaligen Zusatz einer neuen Portion Harzpulvers; und vermische ich den Rückstand mit der Hälfte seines Gewichtes davon, und sublimire aufs Neue. So lässt sich der gepulverte Rückstand stets an Stelle von Sand bei weiterer Arbeit benutzen.

Die Befürchtung Schlickum's, die so erhaltene Benzoësäure könne durch Lagern an ihrer Reductionsfähigkeit für Permanganat Einbusse erleiden, habe ich bei sorgsamer Aufbewahrung in schwarzer gut verschlossener Glasflasche nicht bestätigt gefunden; natürlich wird nach wochenlangem Umherliegen in blosser Papierkapsel — oder im hellen Glase — eine Abnahme der Reductionsfähigkeit wahrnehmbar werden müssen.

Die Schattenseiten, welche Herr Schlickum sowohl an der von Schacht, und der von mir angegebenen, als auch an seiner eigenen modificirten Permanganat-Methode erblickt, sind auch mir nicht entgangen, und hätte sich Herr Schlickum ein sehr grosses Verdienst erworben, wenn derselbe durch die genaue Angabe einer fest präcisirten neuen Methode die Permanganat-Probe in den Schatten gestellt hätte.

Herr Universitätsapotheker Jahns in Göttingen machte mich in einem sehr liebenswürdigen Schreiben, — für welches ich ihm nochmals danke, — auf die ungemein starke Reductionswirkung des Vanillins auf Permanganat aufmerksam, und habe ich durch eine längere Versuchsreihe diese Wirkung bestätigt gefunden; dieselbe hat aber dennoch Unterschiede an den Tag treten lassen, welche eine genügende Feststellung der Aechtheit einer sublimierten Benzoëssäure ausser Zweifel lassen.

Ich stellte folgende Versuche an:

0,1 Vanillin puriss. (v. Haarmann direct bez.) wurde in 100 C.C. dest. Wassers gelöst, 10 C.C. davon mit 20 C.C. Aq. dest. verdünnt, zum Sieden erhitzt, mit  $\frac{1}{2}\%$ iger Permanganat-Lösung versetzt, und damit fortgefahren, bis nach andauerndem Sieden die überstehende Flüssigkeit braun gefärbt blieb, was nach allmähligem Zusatz von 10,2 C.C. dieser Permanganat-Lösung der Fall war. Es waren demnach 0,51 Kali hypermanganicum in der Siedehitze erforderlich, um 0,01 Vanillin zu oxydiren, was unter Abscheidung eines dunkelbraunen Niederschlages (niederer Oxydationsstufen des Mangans) geschah.

10 C.C. derselben Vanillin-Lösung wurden bei Zimmer-Temperatur mit 1 C.C.  $\frac{1}{2}\%$ iger Permanganat-Lösung versetzt, worauf sich bereits nach halbstündigem Stehenlassen die Anfangs stark braun gefärbte Flüssigkeit unter Abscheidung dunkelbrauner Flocken zu entfärben begann, was nach einer Stunde vollständig geschehen war, während der schwarzbraune Niederschlag sich am Boden gesammelt hatte.

In gleicher Weise wurden 5 C.C. dieser Vanillin-Lösung (enth. 0,005 Vanillin) mit 16 Tropfen der  $\frac{1}{2}\%$ igen Permanganat-Lösung (enth. etwa 0,005 Kali hypermanganic.) versetzt. Die Anfangs braun gefärbte Flüssigkeit begann sich schon nach Verlauf einer halben Stunde unter Abscheidung eines dunkelbraunen flockigen Bodensatzes zu entfärben, und war dies nach einer Stunde vollständig geschehen, ohne dass der schwarzbraune Bodensatz sich verändert hätte.

Es wurden nun mechanische Gemenge (Verreibungen) aus Toluol-Benzoëssäure mit Vanillin in verschiedenen Verhältnissen dargestellt und der (Pharm. Ztg. No. 20) von mir angegebenen Permanganat-Probe unterworfen.

- |    |                        |                |                           |  |
|----|------------------------|----------------|---------------------------|--|
| 1. | Toluol-Benzoesäure mit | $\frac{1}{10}$ | Vanillin od. 0,01         | } 16 Tropfen $\frac{1}{2}$ %tiger Permanganat-Lösung. sofort entfärbt. |
| 2. | -                      | -              | $\frac{1}{20}$ od. 0,005  |  |
| 3. | -                      | -              | $\frac{1}{30}$ od. 0,0033 |  |
| 4. | -                      | -              | $\frac{1}{40}$ od. 0,0025 |  |
| 5. | -                      | -              | $\frac{1}{50}$ od. 0,0020 | } nach 2 Std. schwach gelblich.  |

Nach 8stündigem Stehen der klaren vorher farblosen Flüssigkeit: Deutliche Gelbfärbung des Fluidums, herrührend von der Wirkung des freigewordenen Alkalis auf die Bestandtheile des Vanillins.

- |     |   |                |                              |  |   |
|-----|---|----------------|------------------------------|--|---|
| 6.  | Toluol-Benzoesäure +  | $\frac{1}{60}$ | Vanillin od. 0,00166         | } nach 8 Stunden im Fluidum fast farblos, der Bodensatz mehr oder weniger braun. |   |
| 7.  | -   | -              | + $\frac{1}{70}$ od. 0,00142 |  |   |
| 8.  | -   | -              | + $\frac{1}{80}$ od. 0,00125 |  |   |
| 9.  | -   | -              | + $\frac{1}{90}$ od. 0,00111 |  |   |
| 10. | -   | -              | + $\frac{1}{100}$ od. 0,001  |  |   |
| 11. | 1 Thl.  | -              | + 1 Thl.                     | -  | nach $\frac{1}{2}$ St. fast farblos, aber erschien neben einer Probe ächter selbst sublimirter Siam-Benzoesäure (welche kaum 5 Min. gestanden hatte) gelblich gefärbt, war aber nach 8 Stunden farblos. |
| 12. | Dieses Gemenge aus gleichen Gew.-Thln. Toluol-Benzoesäure und Vanillin wurde der Sublimation unterworfen, das Sublimat erschien neben einer Probe ächter sublimirter Siam-Benzoesäure durch $\frac{1}{2}$ %tiges Permanganat nicht vollkommen entfärbt. |                |                              |  |   |
| 13. | Toluol-Benzoesäure + $\frac{1}{30}$ Vanillin sublim.: nach 2 Std. noch bräunliche Flüssigkeit mit braunem Bodensatz; nach 8 Std. farbl. Flüssigkeit mit braunem Bodensatz.  |                |                              |  |   |
| 14. | -   | -              | + $\frac{1}{20}$             | -  | desgl.: war sofort entfärbt.  |
| 15. | -   | -              | + $\frac{1}{10}$             | -  | desgl.: desgl.  |

Herr Schlickum hatte in seiner Veröffentlichung (Pharmac. Ztg. 24), wie oben angedeutet, eine neue Methode zur Prüfung der Aechtheit der Harz-Benzoesäure (gleichgültig ob aus Siam- oder aus Sumatra-Harz gewonnen) aufgestellt; leider aber ausser der Angabe des zur Probe erforderlichen Quantums Benzoëssäure,

nichts Näheres über Concentration der Auflösung der qu. Benzoësäure, noch über die Verhältnisse der von ihm angewendeten ammoniakalischen Silbernitrat-Lösung veröffentlicht.

Es erschien aber von Wichtigkeit, dieselben Proben mit ammoniakalischer Silbernitrat-Lösung zu wiederholen, (ich benutzte Zehntel-Lösung versetzt mit 2,96 Liq. Ammon. caust. pro 10 C.C.) sowie das Verhalten der verschiedenen Benzoësäure-Sorten damit zu vergleichen, nachdem Herr Apotheker Hoffmann-Klitschdorf (cf. Pharm. Ztg. 29) sich mit der Wiederholung der Experimente Schlickums beschäftigt hatte.

Ich löste zu diesem Zwecke:

- 1) 0,1 Toluol-Benzoësäure in 5 C.C. siedenden Wassers, versetzte zuerst mit 3, dann allmählich bis 10 Tropfen der ammoniak. Silbernitratlösung und erhitzte — auch nach Zusatz von noch 10 Tropfen Liq. Ammon. caust. — ohne irgend welchen erkennbaren Erfolg.
- 2) 0,1 Harn-Benzoësäure verhielt sich genau ebenso.
- 3) 0,1 sogenannten Acid. benzoic. e gummi sublim. (des Handels): genau ebenso.
- 4) 0,1 Siam-Harz-Benzoësäure:
  - a) (selbst sublim.) blieb farblos; erst nach Zusatz von 10 Tropfen Liq. Ammon. caust.: ganz schwache gelbliche Färbung.
- 5) 0,1 Siam-Harz-Benzoësäure:
  - b) (selbst sublim.) ganz ebenso.
- 6) 0,1 Siam-Harz-Benzoësäure (Königl. Schloss-Apoth. Berlin) blieb nach Zusatz von 3 Tropfen ammon. Silbernitratlösung unverändert, wurde nach Zusatz von 10 Tropfen Liq. Ammon. caust. goldbraun, es trat aber nach Zusatz von weiteren 3 Tropfen Silbernitratlösung weder eine Reduction noch eine ähnliche Erscheinung ein.
- 7) 0,1 Siam-Harz-Benzoësäure (Stromeyer-Hannover) zeigte nach Zusatz von 3 Tropfen ammon. Silbernitratlösung keine Veränderung, wurde aber nach Zusatz von 10 Tropfen Liq. Ammon. caust. braun, nach weiterem Zusatz von 3 Tropfen Silbernitrat erschien Absonderung einer unbedeutenden braunen, obenaufschwimmenden, an der Glaswandung vorübergehend sich anlegenden Abscheidung, welche beim

Umschütteln sich stets der Flüssigkeit wieder untermischte, aber nicht von reducirtem Silber, sondern offenbar von gebräunten Brennstoffen (welche bereits die wässrige Lösung trübten) herrührte.

- 8) 0,1 Acid. benz. e Res. Siam via humida par. (selbst darg.)  
1. Krystallisation verhielt sich wie 4, nur war die Flüssigkeit fast farblos.
- 9) 0,1 Acid. benz. e Res. Siam via humida par. (selbst darg.)  
2. Krystallisation: nach Zusatz von 3 Tropfen Silbernitrat-Ammoniak unverändert, desgl. nach 6 Tropfen, jedoch nach Zusatz von 10 Tropfen und von 10 Tropfen Liq. Ammon. caust. bräunlich.
- 10) 0,1 Acid. benz. e Res. Siam via humida par. (selbst darg.)  
3. Krystallisation: ganz ebenso.
- 11) 0,1 Acid. benz. e Res. Siam via humida par. (selbst darg.)  
Gesamtproduct: wie 8.
- 12) 0,1 Toluol-Benzoëssäure mit  $\frac{1}{3}$  Siam-Harz sublimirt: ebenso.
- 13) 0,1 - - - gleichem Gew. Siam-Harz sublimirt: nach Zusatz von 3 Tropfen Silbernitrat-Ammoniak auch nach längerem Erhitzen keine Veränderung, erst nach Zusatz von noch 3 Tropfen Silbernitrat und von 10 Tropfen Liq. Ammon. caust. bräunliche Färbung und eine schwache Silber-Reduction.
- 14) Toluol- und Harnbenzoëssäure zu gleichen Theilen mit  $\frac{1}{3}$  Siam-Harz sublimirt: unverändert.
- 15) Sumatra-Harz-Benzoëssäure:  
a) selbst sublimirt (stark Zimmtsäure haltig): ebenso.
- 16) Palambany-Harz-Benzoëssäure:  
b) selbst subl. (stark Zimmtsäure haltig): ebenso.
- 17) 5 C.C. vorerwähnter Vanillin-Lösung (enth. 0,005 Vanillin) gaben nach Zusatz von 5 Tropfen Silbernitratammoniak eine sehr starke charakteristische Silber-Reduction.
- 18) Die mechanischen Verreibungen von Toluol-Benzoëssäure mit  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$ ,  $\frac{1}{30}$ ,  $\frac{1}{40}$ ,  $\frac{1}{50}$ ,  $\frac{1}{60}$ ,  $\frac{1}{70}$ ,  $\frac{1}{80}$ ,  $\frac{1}{90}$ ,  $\frac{1}{100}$  Vanillin blieben sämmtlich unverändert.
- 19) Toluol-Benzoëssäure, welche mit  $\frac{1}{30}$  Vanillin sublimirt war, desgl.
- 20) Toluol-Benzoëssäure, welche mit  $\frac{1}{20}$  Vanillin sublimirt war, desgl.

- 21) Toluol-Benzoëssäure, welche mit  $\frac{1}{10}$  Vanillin sublimirt war, desgl.
- 22) 1 Thl. Toluol-Benzoëssäure, welche mit 1 Thl. Vanillin sublimirt war, mit 3 Tropfen Silberammonnitrat schwache, nach Zusatz von ferneren 2 Tropfen sehr starke und charakteristische Silber-Reduction.
- 23) Ein mechanisches Gemenge (Verreibung) desselben Verhältnisses: ebenso.

Dieselben Proben wurden nochmals auf die Weise wiederholt, dass zuerst 10 Tropfen Liq. Ammon. caust., darauf 3, später allmählich bis 10 Tropfen Silbernitratammoniak zugesetzt wurden, und genau dieselben Resultate erhalten. — Es sind diese Proben von mir nicht einmal, sondern zur Controle sehr oft wiederholt worden, auch haben einige Herren Collegén die Güte gehabt, meine Resultate zu controliren. Es geht aus diesen Resultaten auf das Unzweideutigste hervor, dass die von Schlickum empfohlene Silberprobe zur Erkennung einer ächten sublimirten Siam-Harz-Benzoëssäure vollkommen ungeeignet ist.

Herr Apotheker Hoffmann-Klitschdorf, welcher eine auf dem von mir vorstehend beschriebenen Wege (Lösung von 0,1 Benzoëssäure in 5 C. C. heissen Wassers, Zusatz von überschüssigem Ammoniak, und nachherige Zugabe von Silberammonnitrat) in No. 29 Pharm. Ztg. erhaltene Bestätigung der Schlickum'schen Resultate veröffentlichte, hat bei nochmaliger öfterer Wiederholung sowohl derselben, als auch der von Schlickum ursprünglich angegebenen Silber-Methode die von ihm ein einziges Mal (ähnlich der bei der Prüfung der Stromeyer'schen Siam-Harz-Benzoëssäure-Probe) beobachtete Erscheinung nicht wieder erhalten können. Er hat mit der Schlickum'schen Silbermethode ganz dieselben Erfahrungen gemacht als ich, und hat ganz ausdrücklich das oben beschriebene Verhalten der von mir selbst dargestellten sublimirten Siam-Harz-Benzoëssäure schriftlich bestätigt. Er schreibt die von ihm (Pharm. Ztg. 29) erwähnte Reaction einem zufälligen Umstande zu, und kann ich gleichfalls mittheilen, dass ich unter zehn mit einer sogenannten Acid. benz. e gummi parat. des Handels angestellten Proben in einem einzigen Falle eine mir auffällige und unerklärliche Silber-Reduction erhielt, welche ich auf Rechnung eines ganz zufälligen Umstandes zu stellen gezwungen bin.



Es geht hieraus wohl ganz unzweifelhaft hervor, dass die von Herrn Schlickum in Vorschlag gebrachte Silberprobe der Permanganat-Methode nicht zur Seite gestellt zu werden, am allerwenigsten aber letzterer vorgezogen zu werden, beanspruchen darf, da dieselbe mit E. ganz ungeeignet ist. Herr Schlickum müsste denn durch eine genaue Angabe der Quantitätsverhältnisse seiner Reagentien das Gegentheil darthun.

So viel ist klar, dass die Permanganat-Probe im Verein mit einer genauen Berücksichtigung der physikalischen Verhältnisse (Aussehen und Geruch) der ächten subl. Siam-Harz-Benzoësäure, die Identität dieses Präparates nicht nur gegenüber den gegenwärtig im Handel angebotenen Benzoësäure-Sorten, sondern auch der hier berücksichtigten event. Falsifikate der Zukunft unzweifelhaft festzustellen vermag. Was die Zukunft an Falsifikaten in ihrem Schoosse birgt, ist augenblicklich noch nicht maassgebend; jedenfalls aber ist es heut noch nicht nothwendig, die Permanganat-Methode schon wieder über Bord zu werfen, weil event. ein Falsifikat dargestellt werden könnte, dem sie nicht gewachsen wäre, so lange man keine bessere an deren Stelle zu setzen weiss. Dieselbe leistet bereits so viel, dass sie Falsifikate, welche ich No. 20. Pharm. Ztg. und heute aufgeführt habe, unschwer von dem ächten Präparate zu unterscheiden vermag. Selbst die am schwierigsten unterscheidbaren Sublimations-Falsifikate mit  $\frac{1}{10}$ ,  $\frac{1}{20}$  und  $\frac{1}{30}$  Vanillin geben nach achtstündigem Stehen (ganz abgesehen von dem prägnanten Geruche) eine deutlich gelb gefärbte Flüssigkeit über wenig- oder ungefärbten Krystallen; überhaupt sind die Vanillin-Falsifikate durch ihr blendend weisses Aussehen, und den Mangel jedes Brenz-Geruches unschwer zu unterscheiden; wenn überhaupt zu erwarten stünde, dass die Falsifikation in erster Linie dieses theuerste aller Fälschungsmittel aufgreifen sollte.

Jeder Apotheker ist, wie oben gesagt, im Stande, sich selbst auf die leichteste Weise eine vollkommen ächte sublimirte Siam-Benzoësäure herzustellen, und bedarf es daher der Inanspruchnahme des Handels in diesem Falle wohl kaum.

Wenn der neueste Handelsbericht von Gehe & Comp. eine Palambany benannte Sumatra-Benzoe zur Darstellung der Harz-Benzoësäure empfiehlt, so beruht dies jedenfalls auf einem Irrthume, und ist wohl die Annahme gerechtfertigt, dass in dem betreffenden

Fabrik-Etablissement die Darstellung von Harz-Benzoësäure aus genannter Harzsorte nicht wohl stattfinden kann. Zwei aus diesem Handelshause erbetene Proben gaben:

a) 250,0 Sumatra - Benzoë I.

1. Sublimat	10,0 g.	Benzoësäure
2. -	7,5 -	-
3. -	1,0 -	-

---

18,5 g.

b) 400,0 Sumatra (Palambany) Benzoë II.

1. Sublimat	21,0 g.	Benzoësäure.
2. -	8,5 -	-
3. -	3,5 -	-

---

33,0 g.

also im Durchschnitt nicht volle 8% Benzoësäure.

0,1 je beider Präparate gab mit der Permanganat-Probe nach 8 Stunden vollständige Entfärbung, aber schon bei gewöhnlicher Temperatur starken Geruch nach Benzaldehyd, enthielt also grosse Mengen von Zimmtsäure.

Der Preis dieser Palambany-Benzoësäure stellt sich — ohne Arbeits- und Feuerungs-Kosten — auf 6,79 Pf. pro 1 g., also pro Kilo auf rund 68 Mark und veranschlagt man Arbeit und Feuerungs-Kosten auf 3,21 Pf. pro 1 g. Benzoësäure, so stellt sich der Selbstkostenpreis dieses — für den arzeneilichen Gebrauch nicht verwendbaren, zimmtsäurehaltigen Präparats auf 100 M. pro 1 Kilo. In dem neuesten Preis-Courant von Gehe & Comp. ist aber das Kilo Acid. benzoic. e Gummi sublimatum mit 25 Mark angeboten. — Es ist selbstverständlich, dass der Apotheker zur Darstellung einer vorschriftsmässigen sublimirten Harz-Benzoësäure ein zimmtsäurefreies Siam-Harz verwenden muss, welches zwar viermal theurer ist, aber ein ausgezeichnetes Präparat und grössere Ausbeute liefert. — Der Kostenpreis der selbst sublimirten Acid. benzoic. e Res. Siam würde sich per Kilo vielleicht auf 180 Mark stellen, weil der Gehalt an Benzoësäure im Siam-Harz den des Sumatra-Harzes um 2—5 % übertrifft.

Sprottau den 1. Mai 1882.

## Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institut der Universität zu Breslau.

### Bedeutung des Stärkemehlgehalts der Radix Belladonnae.

Von Fr. Buddel, Apotheker.

Im Auftrage meines hochverehrten Lehrers, des Herrn Prof. Dr. Poleck zu Breslau, beschäftigte ich mich im Sommer 1880 mit der Untersuchung, ob das Fehlen von Stärkemehl in der Radix Belladonnae einen Einfluss auf den Atropingehalt derselben geltend mache?

Lange Zeit ist als charakteristisches Kennzeichen der Belladonnawurzel neben äusserer Beschaffenheit und Structur das Vorhandensein von Stärkemehl hingestellt worden, und zwar hauptsächlich als Unterscheidungszeichen von der ihr sehr ähnlichen, jedoch stärkemehlfreien Radix Bardanae. In neuerer Zeit ist dieses Unterscheidungszeichen nicht mehr stichhaltig, da festgestellt worden ist, dass die Belladonnawurzel auch stärkemehlfrei vorkommt. W. Brandes hat unter Anderen in der pharmac. Zeitung auf diesen Umstand aufmerksam gemacht und mitgetheilt, dass nach seiner Beobachtung der Amylumgehalt von der Vegetationszeit der Atropa Belladonna abhängt. Er behauptet, dass die Wurzeln der jüngeren Pflanzen stets Amylum enthielten, jedoch im Frühjahr weniger als im Herbst, diejenigen der älteren dagegen im Frühjahr und im Herbst reich, im Sommer jedoch arm an Amylum seien.

Es giebt jedoch nicht nur rad. Belladonnae, welche arm an Stärkemehl ist, sondern auch vollständig stärkemehlfreie.

Herr Apotheker Werner in Breslau erhielt einen Posten frischer Belladonnawurzel, welche äusserlich keine Verschiedenheiten aufzuweisen hatte. Bei Untersuchung derselben auf Stärkemehl stellte sich heraus, dass ein Theil davon Amylum enthielt, ein anderer nicht; Jod blieb bei Letzterem vollständig intakt. Auch eine mikroskopische Untersuchung liess keine Amylumkörnchen entdecken, während im Uebrigen ihre Structur derjenigen, welche Amylum enthielt, vollkommen gleich war.

Die Wurzeln wurden sorgfältig getrennt, und zunächst die stärkemehlfreie qualitativ auf Atropin untersucht. Diese, welche

weder Jod noch Eisenchlorid veränderte, also auch frei von Gerbstoff war, wurde gereinigt, zerschnitten und mit schwach schwefelsäurehaltigem Weingeist digerirt. Der Auszug wurde in gelinder Wärme verdampft, der Rückstand mit Wasser aufgenommen, mit Ammoniak übersättigt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Der nach Verdunsten des Chloroforms bleibende Rückstand wurde mit destillirtem Wasser aufgenommen und filtrirt. Zwei Tropfen dieser Lösung, in ein menschliches Auge gebracht, verursachten eine über drei Tage andauernde, bedeutende Erweiterung der Pupille. Es ist dies sicher der beste Beweis, dass die untersuchte Wurzel nur von *Atropa Belladonna* stammen konnte.

Um einen Vergleich mit der zu gleicher Zeit gesammelten stärkemehlhaltigen und auch anderen Belladonnawurzeln anstellen zu können, wurde die quantitative Bestimmung des Atropins ausgeführt und zwar in nachstehend beschriebener Weise. Die Wurzel wurde mit destillirtem Wasser, dem wenige Tropfen verdünnte Schwefelsäure zugesetzt waren, in der Wärme mehrere Male ausgezogen. Die Auszüge wurden nach Bindung der Schwefelsäure durch Barytwasser zur Syrupsdicke verdampft, und der Rückstand mit Alkohol aufgenommen. Nach Verdunsten des Alkohols wurde in schwefelsäurehaltigem Wasser gelöst, und diese Lösung mit Petroleumäther geschüttelt, um fettige Bestandtheile zu entfernen. Sodann wurde nach Abheben des Petroleumäthers und Erwärmen im Wasserbade ammoniakalisch gemacht und mit Chloroform mehrere Male ausgeschüttelt. Die gemischten Chloroformauszüge wurden auf einem tarirten Uhrglase in gelinder Wärme zur Trockne verdunstet und der Rückstand gewogen. Dadurch war gewichtsanalytisch das Atropin einer bestimmten Menge der Wurzel gefunden.

Dieses auf dem Uhrglase befindliche Atropin wurde nun zur Controle noch maassanalytisch bestimmt. Dazu wurde eine Zehntelnormallösung von Kaliumquecksilberjodid benutzt, von der vorher durch reines Atropin festgestellt war, dass 1 C.C. 0,0212 g. Atropin in unlöslicher Verbindung niederschlug.

Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten.

1) 80 g. der bereits erwähnten frischen Tollkirschenwurzel, welche kein Amylum enthielt, gaben einen Rückstand von 0,105 g., zu dessen Titrirung 5 C.C. der betreffenden Kaliumquecksilberjodidlösung verbraucht wurden = 0,106, also in 100 g. 0,125 g.

Atropin. Da die frische Wurzel 21 % trockne lieferte, enthielt also Letztere etwa 0,625 % Atropin.

2) 80 g. der frischen Belladonnawurzel, welche von der vorigen als stärkemehlhaltig ausgelesen waren, lieferten einen Rückstand von 0,190 g. Zur Titrirung wurden 7,5 C.C. Kaliumquecksilberjodidlösung verbraucht = 0,159 g. Atropin, also 0,2 % der frischen — 1 % der trocknen Wurzel.

3) 5 g. einer in der hiesigen Drogensammlung vorhandenen aus dem Jahre 78 stammenden Belladonnawurzel, die ebenfalls kein Amylum enthielt und Eisenchlorid nicht veränderte, ergaben 0,0145 g. Atropin, welches durch 0,5 C.C. der Kaliumquecksilberjodidlösung gefällt wurde. Diese Menge entspricht 0,29 %.

4) 10 g. einer Wurzel von derselben Beschaffenheit wie die vorige, 79 gesammelt, ergaben einen Rückstand von 0,015 g., welcher durch 0,7 C.C. Kaliumquecksilberjodidlösung titirt wurde, also 0,15 % Atropin.

5) 10 g. einer normalen, sehr stärkemehlhaltigen Wurzel, 79 gesammelt, ergaben einen Rückstand von 0,041 g., zu dessen Titriren 2 C.C. Kaliumquecksilberjodidlösung verbraucht wurden. Diese Wurzel enthielt demnach 0,41 % Atropin.

6) Im Frühjahr 81 erhielt ich nochmals eine frische stärkemehlfreie Belladonnawurzel zur Feststellung des Atropingehaltes. 30 g. der getrockneten Wurzel ergaben 0,043 g. Atropin, welche Menge durch 2,1 C.C. Kaliumquecksilberjodidlösung titirt wurde. Der Gehalt dieser Wurzel an Atropin betrug also 0,143 %.

Aus diesen sechs Resultaten muss ich nothwendiger Weise den Schluss ziehen, dass eine stärkemehlhaltige Belladonnawurzel reicher an Atropin ist, als eine stärkemehlfreie. Wenn auch die ad 1 erwähnte, frische stärkemehlfreie Wurzel mehr Atropin enthielt, als die ad 5 erwähnte stärkemehlreiche, so muss hierbei in Betracht gezogen werden, dass letztere bereits ein Jahr in der Sammlung gelegen hatte, ehe sie untersucht wurde. Da nun die untersuchten frischen Wurzeln ad 1 und 2 zu gleicher Zeit und jedenfalls auch an gleichem Orte gesammelt worden sind, und zwar im Frühjahr, so findet die oben erwähnte Beobachtung von W. Brandes hierin keine Stütze. Man kann hiernach eher schliessen, dass die stärkemehlfreie Wurzel von jüngeren Pflanzen abstamme, da es doch wahrscheinlich ist, dass der Alkaloidgehalt der Wurzel von Jahr zu Jahr bis zu einer gewissen Grenze zunimmt.

## Einige Versuche über das Verhalten des Eisenchlorides zum Albumin.

Von Apotheker Georg Buchner in München.

Unter die grosse Zahl der Eisenpräparate wurde vor mehreren Jahren auch das sogenannte „Eisenalbuminat“ in den Arzneischatz aufgenommen und zur Bereitung desselben von Hager, Schlickum, Biel und anderen Vorschriften gegeben. Diese bestehen alle im Wesentlichen darin, dass man eine Eiweisslösung mit soviel einer verdünnten Eisenchloridlösung versetzt, dass sich der Anfangs entstehende Niederschlag wieder löst, und dass man die erhaltene Lösung nun entweder bei gelinder Wärme eintrocknet oder auch dieselbe mit Kochsalzlösung oder Weingeist fällt, den Niederschlag auswäscht und bei mässiger Temperatur trocknet. Man erhält auf diese Weise in Wasser wenig lösliche Verbindungen, über deren chemische Natur und Zusammensetzung bis jetzt sehr wenig bekannt ist.

Holdermann veröffentlichte in Band 213 S. 149 des Archivs für Pharmacie einige Angaben und Analysen verschiedener Eisenalbuminate, die er unter Anwendung der verschiedensten Eisensalze (schwefels., essigs., wein- und citronensaurem Eisenoxyd) erhalten hat. Nach ihm scheint die constante Zusammensetzung dieser Verbindungen bejaht werden zu müssen, doch sei dieselbe je nach der Säure des jeweiligen Eisensalzes eine verschiedene. Holdermann berücksichtigt jedoch bei seinen Analysen nur die Menge des Glührückstandes und den Eisengehalt der betreffenden Verbindung, und nimmt keine Rücksicht auf die Menge des stets in die Verbindung mit eingehenden Salzbildners oder der betreffenden Säure.

Zum Zwecke der näheren Kenntniss der Verbindungen, welche bei Einwirkung des Eisenchlorides auf das Eiweiss entstehen, habe ich einige Versuche unternommen, welche ich hier folgen lasse. Liegt in dem Product, welches man bei der Einwirkung des Eisenchlorides auf das Eiweiss erhält, eine beständige Verbindung vor, so muss es auf die verschiedenste Weise isolirt, stets dieselbe Zusammensetzung zeigen. Meine Versuche beweisen das Gegentheil.

Versetzt man eine klare filtrirte Eiweisslösung (1 : 10) mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, (1 : 20) so entsteht zuerst

ein gelblichbrauner, dicker, voluminöser Niederschlag, der sich im Ueberschuss der Eisenlösung zu einer klaren rothbraunen Flüssigkeit löst. Ich setzte soviel Eisenlösung zu, dass sich gerade der Niederschlag löste und ein möglichst geringer Ueberschuss von Eisenchlorid vorhanden war, diese Lösung verhält sich gegen Reagentien, wie eine Lösung von Eiweiss in Eisenchlorid, d. h. beide Componenten beeinflussen sich nicht in ihrem Verhalten gegen Reagentien. Das Eiweiss wird hieraus durch Säuren wie durch Kochen gefällt, und ebenso das Eisen und Chlor durch die gewöhnlichen Reagentien angezeigt. Diese Lösung wurde bei einer 50° C. nicht übersteigenden Temperatur der Verdunstung überlassen, die in eine gallertartige Masse verwandelte Lösung hierauf auf Teller gestrichen und dann bei 50° C. vollständig ausgetrocknet. Ich erhielt so ein dunkelbraunes Pulver oder auch in dünnen Schichten durchsichtige braunrothe Lamellen oder Blättchen, die sich nur theilweise in Wasser lösen; der unlösliche Theil quillt auf und bildet nach einigem Stehen eine durchsichtige gallertartige Masse. Die Lösung reagirt sauer. Die Analyse dieses Productes ergab:

Eisen .	2,193
Chlor .	7,980
Eiweiss .	89,827
	<hr/>
	100,000.

(Die Analyse dieser, sowie der folgenden Verbindungen wurde so ausgeführt, dass ein Theil des Albuminats, 0,3—0,5—1,0 g., mit kohlensaurem Natron gemengt, im Platintiegel bis zur vollständigen Verkohlung erhitzt, der Rückstand in Wasser aufgenommen und nach der Neutralisation mit Salpetersäure mit Silberlösung titirt wurde. Von dem erhaltenen Resultate wurde der Chlorgehalt des in Anwendung gekommenen Albumin, der auf eben dieselbe Art bestimmt worden war, abgezogen. Als Mittel mehrerer Bestimmungen erhielt ich 1,6 % Chlor. Zur Bestimmung des Eisens wurde ein Theil des Albuminats eingeäschert, der Rückstand in Salzsäure aufgenommen, die erhaltene Lösung mit Zink reducirt und nach den von Zimmermann angegebenen Cautelen mit Chamaeleon titirt. Der Eiweissgehalt ergab sich aus der Differenz.) Um den Einfluss des Wassers auf dieses Product kennen zu lernen, schüttelte ich einen Theil desselben so lange mit Wasser, bis letz-

teres mit Silbernitrat keine Reaktion mehr gab. Hierauf trocknete ich den Rückstand bei 50° C. vollständig aus. Die Analyse dieses Productes gab:

Eisen .	1,488
Chlor .	2,700
Eiweiss .	95,812
	<hr/>
	100,000.

Wie man sieht, trat hierbei eine gewisse Menge Eisen und Chlor aus.

Beim langsamen Verdunsten obiger Eiseneiweisslösung geht, wie schon oben erwähnt, auch eine Veränderung vor sich. Die Lösung wird nämlich allmählich trübe und undurchsichtig, es entsteht eine dicke Gallerte, welche in einer hellgelben klaren Flüssigkeit schwimmt. Nimmt man etwas von dieser Gallerte heraus, giebt etwas Wasser zu und erwärmt, so erhält man alsbald eine klare Lösung, welche die Eigenschaft hat, dass sie ohne Veränderung gekocht werden kann, ohne dass eine Fällung oder Ausscheidung von Eiweiss stattfindet. Ich sammelte diese Gallerte auf einem Filter, liess die Flüssigkeit gut abtropfen, presste dann zwischen Filtrirpapier und trocknete, um jede Einwirkung der Wärme zu vermeiden, im Exsiccator über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen war die Masse schon so weit trocken, dass ich sie reiben konnte. Sie wurde dann als Pulver noch vollständig über Schwefelsäure getrocknet. Die Analyse ergab:

Eisen .	0,998
Chlor .	4,531
Eiweiss .	94,471
	<hr/>
	100,000.

Das Pulver löste sich vollständig in Wasser, die Lösung blieb auch beim Kochen klar; Silbernitrat gab keine Reaktion, Säuren fällten Eiweiss; Kochsalzlösung und Rhodankaliumlösung gaben hellgelbbraune Niederschläge von Eisenalbuminat.

Ich untersuchte nun die Producte, die man erhält durch Fällung obiger Eiseneiweisslösung mittelst Kochsalz. Ich versetzte diese Lösung mit einem Ueberschuss einer gesättigten Kochsalzlösung, so dass alles Eisenalbuminat ausgefällt war. Ich sammelte dann auf einem Filter, liess alles Wasser abtropfen und presste öfters zwischen Filtrirpapier, bis die Masse einen nur mehr wenig



feuchten Kuchen darstellte. Diesen wusch ich nun in der Weise aus, dass ich ihn in einem hohen Cylinder mit viel Wasser übergoss und schüttelte, schnell das Wasser abgoss und so fortfuhr, bis das abgegossene Wasser keine Reaktion auf Chlor mehr zeigte. Das Product presste ich dann zwischen Filtrirpapier und trocknete vollständig über Schwefelsäure. Nur auf diese Weise gelingt ein Auswaschen dieses Körpers; denn, lässt man ihn auf einem Filter mit Wasser längere Zeit in Berührung, so wird die Anfangs wie heller Oker aussehende Masse ganz durchsichtig, gallertartig und löst sich in Wasser, ehe sie noch vollständig ausgewaschen ist.

Das getrocknete Pulver war nicht sofort in Wasser löslich; auch nicht in warmen. Es quillt zuerst auf und löst sich dann erst nach einiger Zeit. Silbernitrat gab in der Lösung keine Reaction, Rhodankalium fällte Eisenalbuminat als einen hellgelben Niederschlag. Die Analyse ergab folgende Zusammensetzung:

Eisen .	1,703
Chlor .	1,680
Eiweiss .	96,617
	<hr/>
	100,000.

Um nun den Einfluss eines bedeutenden Ueberschuss von Eisenchlorid kennen zu lernen, versetzte ich die stets benutzte Eiseneiweisslösung mit einem grossen Ueberschuss von Eisenchlorid, setzte Kochsalzlösung zu, liess einen Tag stehen und verfuhr dann genau wie oben. Die Analyse der erhaltenen Verbindung ergab:

Eisen .	1,15
Chlor .	1,78
Eiweiss .	97,07
	<hr/>
	100,000.

Auch hier verwandelte sich die okergelbe undurchsichtige Masse während des Trocknens zwischen Filtrirpapier in einen klaren hellen rothbraunen Syrup. Er wurde mit Wasser verdünnt und konnte diese Lösung ohne Veränderung gekocht werden. Durch Rhodankalium wurde die Lösung gefällt, Silbernitrat brachte keine Reaction hervor.

Die Lösung des Eiseneiweisses wird auch durch einen Ueberschuss von Eisenchlorid, wenn man es damit einige Zeit stehen lässt, gefällt. Diese Fällung, wie oben behandelt, gab nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse:

Eisen . .	1,25
Chlor . .	4,48
Eiweiss .	94,27
	<hr/>
	100,00.

Ich untersuchte nun das Verhalten obiger stets in Anwendung gekommener Eiseneiweisslösung im Dialysator. Ich gab die Lösung in einen Dialysator und schlug viel Wasser vor. Es dialysirte bald Eisenchlorid und eine geringe Menge Eiweiss, welches sich beim Eindampfen des vorgeschlagenen Wassers zu erkennen gab. Das Wasser wurde oft erneuert, bis Silbernitrat darin keine Reaktion mehr gab. Der Inhalt des Dialysators reagirte dann vollständig neutral, gab mit Silbernitrat keine Reaktion und liess sich sehr leicht filtriren, während er vor der Dialyse sehr schwer durch das Filter ging. Diese Lösung zeigte folgendes abweichende Verhalten von einer Eiweiss- oder vielmehr einer nicht dialysirten Eiseneiweisslösung. Die Reaktion war ganz neutral.

Beim Kochen, selbst beim längeren Kochen bleibt die Flüssigkeit vollständig klar; es entsteht keine Fällung, weder von Eiweiss noch von Eisenhydroxyd. Die neutrale Reaktion bleibt auch nach dem Kochen.

Salpeter- und Salzsäure fällen Eiweiss, die Lösung ist gelb. Kalium- oder Natriumhydroxyd bewirken auch beim Kochen keine Veränderung.

Aetzamon bewirkt nur eine vorübergehende Trübung, welche aber sofort wieder verschwindet.

Kalkwasser erzeugt einen bräunlich gelben Niederschlag.

Schwefelammon färbt die Lösung grün ohne Fällung.

Ferrocyankalium fällt bläulichgrün. Erst auf Zusatz von Salzsäure wird der Niederschlag dunkelblau.

Ferridecyankalium fällt grün, der Niederschlag wird auf Zusatz von Salzsäure nicht verändert.

Schwefelcyankalium fällt die Lösung gelblich braun. Erst auf Zusatz von Salzsäure wird die Lösung tief roth.

Tannin färbt die Lösung blauviolett.

Alkohol fällt nicht.

Kochsalzlösung fällt hellgelbbraun.

Silbernitrat giebt weder Trübung noch Fällung.

Kohlensäure eingeleitet gab weder Fällung noch Trübung.

Kohlensaures Natron giebt anfänglich einen Niederschlag, der sich aber im Ueberschuss des Fällungsmittels leicht wieder löst.

Bei gelinder Wärme eingetrocknet, erhielt ich braunrothe Lamellen, die sich vollständig auch nach längerem Liegen in Wasser wieder lösen. Die Lösung ist fast geschmacklos. Vollständig getrocknet ergab die Analyse:

Eisen .	1,715
Chlor .	0,510
Eiweiss .	97,775
	<hr/> 100,000.

Wie man sieht, werden besonders bei diesem Product die Eigenschaften des Albumins durch den Eintritt oder die Gegenwart des Eisens oder eines basischen Eisensalzes sehr bedeutend modificirt. Es verliert hiebei vollständig die Eigenschaft in der Hitze gefällt zu werden, wenn auch Säuren dasselbe wieder unverändert ausscheiden. Diese Eigenschaft ist sehr bemerkenswerth. Ebenso auffällig ist es, dass die dialysirte Lösung unverändert aufbewahrt werden kann ohne in Fäulniss überzugehen. Das sonst so leicht veränderliche Eiweiss wird somit durch Gegenwart des Eisens beständig gemacht und vor dem Zerfall geschützt. Das Eisen wirkt hier conservirend. Ich habe eine Lösung nun schon bald ein Jahr ohne bemerkbare Veränderung aufbewahrt. Nur eine kleine Schimmelbildung ist darin zu beobachten, nicht aber der geringste Fäulnissgeruch. Diese Eigenschaften sind vielleicht für die Physiologie von Interesse.

Stelle ich nun die ausgeführten Analysen so zusammen, dass ich das Eisen als Eisenchlorid berechne und in dem Falle, dass das Chlor hiezu nicht ausreicht, den Rest des Eisens als Eisenhydroxyd angebe, so erhalte ich folgende Uebersicht:

	Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup>	Ueber- schüssiges Chlor	Ueber- schüssiges Fe als Fe <sup>2</sup> (OH) <sup>6</sup>
I. Eingedampfte Eiseneiweisslösung . . . . .	6,354	3,819	—
II. Product I. mit Wasser gewaschen . . . . .	4,119	—	0,131
III. Lösung mit überschüssigem Fe <sup>2</sup> Cl <sup>6</sup> . . . . .	3,627	2,103	—
IV. Aus der Lösung I. beim Eindampfen gallertartig ausgeschiedenes Product . . . .	2,895	2,634	—

	$\text{Fe}^2\text{Cl}^6$	Ueber- schüssiges Chlor	Ueber- schüssiges Fe als $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$
V. Lösung I. mit Eisenchlorid im Ueberschuss versetzt und mit Kochsalz gefällt . . . . .	2,715	—	0,41
VI. Lösung I. mit Kochsalz gefällt . . . . .	2,563	—	1,566
VII. Lösung I. nach der Dialyse .	0,778	—	2,765

Wir können hier zweierlei Producte unterscheiden. Die Einen, bei denen ein Ueberschuss von Chlor, wahrscheinlich als Salzsäure an Albumin gebunden, vorhanden, und die Anderen, bei denen man das Vorhandensein von Ferrihydroxyd annehmen muss, in Verbindung mit Eisenchlorid als basisches Ferrisalz.

Eisenchlorid.	I. Chlor.	$\text{Fe}^2(\text{OH})^6$ .
I. 6,354	3,819	—
III. 3,627	2,103	—
IV. 2,895	2,634	—
	II.	
II. 4,119	—	0,131
V. 2,715	—	0,410
VI. 2,563	—	1,566
VII. 0,778	—	2,765

Aus diesen Untersuchungen ergibt sich nun unzweifelhaft die Veränderlichkeit dieser Producte. Betrachtet man das ursprüngliche Product gegenüber dem durch Dialyse erhaltenen, so ist es klar, dass hier eine allmähliche Veränderung, ein Austausch der Bestandtheile stattgefunden hat. Das Chlor ist hier bis auf einen kleinen Rest aus der Verbindung ausgetreten, (jedenfalls als Salzsäure, ob frei oder an Eiweiss gebunden ist unentschieden) und das Eisen findet sich als Hydroxyd an Albumin gebunden vor. Die Mittelglieder zwischen diesen beiden Verbindungen stellen die anderen Producte dar. Wir finden bei den Verbindungen I. III. und IV. Chlor im Ueberschuss, wahrscheinlich als Chlorwasserstoff an Albumin gebunden. Bei Bildung dieser Producte war ja auch stets Eisenchlorid im Ueberschuss gegenwärtig. Bei den

mit Wasser behandelten Producten, seien sie durch Fällung oder durch Dialyse erhalten, ist der Chlorüberschuss entfernt und Eisen in grösserer Menge vorhanden. Diese Verbindungen haben daher keinen Anspruch auf constante Zusammensetzung, insofern nicht stets bei deren Darstellung die gleichen Bedingungen eingehalten werden, wie Grad der Verdünnung, Wärme, Zeitdauer der Einwirkung des Wassers u. s. w. Gleichzeitig spielt in diesen Verbindungen das Eiweiss die Rolle einer Basis und die einer Säure und das Gleichgewicht in diesen Verbindungen wird leicht gestört, sobald die Bedingungen gegeben sind, die zersetzend auf das Eisensalz einwirken.

Es ist bemerkenswerth, dass mit dem Auftreten des  $\text{Fe}^2(\text{OH})^6$  in der Verbindung die Löslichkeit der Producte und die Eigenschaft dieser Lösungen beim Kochen nicht gefällt zu werden, auftritt. Diese Eigenschaften und das abweichende Verhalten gegen Reagentien sind am deutlichsten ausgesprochen in dem dialysirten Product. Jedenfalls spielt hier das Eisen eine bedeutende Rolle, indem es so verändernd auf das Eiweiss einwirkt, wozu eine relativ geringe Menge Eisen hinreicht.

Wie man sieht, würde ein eingehenderes Studium dieser Verbindungen auf grosse Schwierigkeiten stossen. Einerseits die grosse Veränderlichkeit dieser Verbindungen, andererseits die Ungewissheit ob man bestimmte Verbindungen oder bloss Gemenge von solchen vor sich hat, ferner die Schwierigkeit, den etwaigen Wassergehalt dieser Verbindungen, ohne deren Zusammensetzung zu ändern, zu bestimmen, erschweren ungemein die Untersuchungen dieser Verbindungen. Deshalb können auch die vorstehenden Angaben nicht absolut feststehende Verbindungsverhältnisse darstellen, sondern sie geben nur ein Bild der Veränderlichkeit dieser Verbindungen.

Ich füge hier noch einige Beobachtungen, die ich während dieser Untersuchungen machte, an.

Die Bildung des Eisenalbuminats oder besser von Eisenalbuminaten und deren Fällung durch einen Ueberschuss von Kochsalzlösung kann zum Nachweis des Eiweisses benutzt werden. Versetzt man nämlich eine auch sehr verdünnte Eiweisslösung, in der durch Kochen kaum noch eine Opalisierung hervorgerufen wird, mit etwa einem gleichen Volum einer gesättigten Kochsalzlösung, und fügt dann etwas Eisenchlorid hinzu, so entsteht zuerst an der Berührungsschichte eine gelblichweisse Zone, beim Umschütteln

eine starke Trübung und nach einiger Zeit eine ziemlich starke Fällung. Dass natürlich die Flüssigkeit, in der diese Fällung vorgenommen wird, frei von Phosphaten und solchen Verbindungen sein muss, die mit Eisenoxyd unlösliche Verbindungen geben, versteht sich von selbst.

Digerirt man eine Eiweisslösung mit Eisenpulver, so wird Eisen aufgenommen. Man erhält nach einigen Tagen schon ein gelbbraunes Filtrat, das bei gelinder Wärme eingetrocknet bräunlichrothe Lamellen liefert. Das Product ist wieder vollständig löslich in Wasser und verhält sich gegen Reagentien ähnlich dem dialysirten Eisenalbuminat. Eine quantitative Bestimmung ergab, dass in einem Falle 1,2, in einem anderen Falle gegen 2 % Eisen aufgenommen worden waren. Ebenso wird Eisenhydroxyd (frischgefälltes) mit einer Lösung von Eiweiss digerirt gelöst. Das trockene Product ergab 0,65 % Fe oder 1,24 % Eisenhydroxyd. Diese Versuche bestätigen die Angabe in „Berzelius's“ Lehrbuch der Chemie, Bd. 9. S. 34. Dem entgegen ist neuerdings in einer von Aug. Brittnr verfassten Preisschrift „Vegetabilische und animalische Proteinstoffe“ (Buchner's neues Repertor. f. Pharm. Bd. 21. S. 133.) die entgegengesetzte Behauptung aufgestellt worden. Verf. hat sich aber damit begnügt, dass er über frisch gefälltes Ferrihydroxyd eine Eiweisslösung laufen liess; da er in dem Filtrat mit Schwefelammonium keine Eisenreaktion bekam, so glaubte er, dass das Eiweiss Eisenhydroxyd nicht zu lösen im Stande wäre. — Von frischgefälltem Eisenoxydulhydrat nimmt Eiweisslösung sehr wenig auf.

## Ueber das Verhalten der officinellen Benzoësäure zu Kaliumpermanganat.

Von Ed. Schaer.

Bekanntlich hat unlängst Dr. C. Schacht durch eine in dieser Zeitschrift<sup>1</sup> publicirte Arbeit über diesen Gegenstand eine nähere Prüfung des Verhaltens der Benzoësäure angeregt, und durch weitere Mittheilungen namentlich Seitens der HH. O. Schlickum<sup>2</sup> und Schneider<sup>3</sup>-Sprottau ist die Frage in das Stadium allgemei-

1) Arch. d. Pharm. 1881. 219 Bd. S. 321.

2) No. 4 und 24 der pharm. Ztg. 1882.

3) No. 20. d. pharm. Ztg.

nerer Discussion gelangt. Immerhin scheinen mir die Akten darüber noch nicht geschlossen, es existiren noch Widersprüche, und aus diesem Grunde hielt ich es für erwünscht, dass auch ausserhalb des Kreises deutscher Fachleute einiges experimentelle Material zur Klärung der Sache gesammelt werde.

Es wurden daher im Laboratorium des hiesigen Polytechnicums einige Versuchsreihen, in unmittelbarem Anschlusse an die Schacht'schen Versuche angestellt, über welche nachstehend referirt werden soll. Hierbei glaube ich, mich weiterer Erörterungen enthalten und im Wesentlichen nur die thatsächlichen Ergebnisse mittheilen zu sollen, überzeugt, dass Sachverständige alsobald die zur Beleuchtung der streitigen Punkte dienlichen Schlüsse ziehen werden.

Doch kann ich nicht umhin, mich a priori der Bemerkung des Herrn Schneider-Sprottau anzuschliessen, dass es sich, angesichts der in der Ph. Germ. (und mehreren anderen Pharmacopöen) enthaltenen Forderung einer zimmtsäurefreien Benzoë und einer ebenso beschaffenen B.-Säure, nicht um die Ersetzung der Zimmtsäure-Probe durch eine (mittelst Permanganats vorzunehmende) Prüfung auf Aechtheit handeln kann, dass vielmehr beide Gesichtspunkte nebeneinander bestehen bleiben und dass es sich endlich nur um die Erörterung der Frage handle: Genügt die von C. Schacht angegebene Methode, um alle Falsifikate von der allein officinellen (aus zimmtsäurefreiem Siam-Benzöë-Harz bereiteten) sublimirten Benzoësäure zu unterscheiden und deren ausschliessliche Verwendung in den Apotheken zu sichern?

Zu den, durch Herrn cand. pharm. H. Gretler unter meiner Leitung ausgeführten Reactions-Versuchen wurden nachfolgende, mit Ausnahme der No. 3, 8 und 12 im Laboratorium dargestellte Benzoësäuren verwendet.

- 1) Harnbenzoësäure (farblos).
- 2) Toluol-Benzöësäure.
- 3) Käufli. sogen. Harzbenzoë, in 2 Proben a u. b.
- 4) Siamharz-Säure (via sicca).
- 5) Siamharz-Säure (via humida mit Kalkhydrat).
- 6) Siamharz-Säure („via humida“) wie 5 bereitet und darauf hin sublimirt).
- 7) Toluol-Benzöësäure (aus Benzylchlorid ber.), mit  $\frac{1}{6}$  Siambenzoë sublimirt.

8) Benzoësäure, aus Bittermandelöl spontan abgeschieden und umkrystallisirt.

9) Sumatraharz - Säure (via sicca).

10) (a) Sumatraharz - Säure, aus den bei Sublimation von No. 9 restirenden Harzkuchen via humida (mit Kalkhydrat) dargestellt.

10) (b) Sumatraharz - Säure, via humida (mit Kalkhydrat) direct aus intactem Harz.

11) Toluol - Benzoësäure (aus Benzylchlorid ber.)

12) (a, b. u. c.) 3 Proben „flores Benzoës“ aus der Präparaten - Sammlung, von nicht näher bekannter Provenienz.

13) Zimmtsäure, chem. rein.

14) Siamharz - Säure, via humid. p. (No. 5) mit Zusatz von 10 % Zimmtsäure (No. 13).

Verhalten gegen Kaliumpermanganat, in saurer Lösung.

Hierbei wurden, den Versuchen Schacht's entsprechend je 0,1 g. in 5 C. C. destill. Wassers suspendirter Säure mit 4 Tropfen einer Permanganatlösung (1 : 200) versetzt und die Farbenveränderungen der so resultirenden Mischungen controlirt.

- A. Nicht entfärbt, auch bei längerem Stehen wurden die Proben 2, 3 (a u. b.), 5, 6, 12 (c).
- B. Nach 1 bis  $1\frac{1}{2}$  Stunden wurden braun, endlich nahezu farblos Probe 1, 8, 11, 12a.
- C. Sofort oder nach wenigen Minuten veränderten die Farbe in Braun die Proben 7, 10(a), letztere nach circa 1 Stunde farblos geworden, ferner 10(b), 12(b), 14.
- D. Sofort bis zur Farblosigkeit entfärbt wurden die Proben 4, 9, 13.

Hierzu ist zu bemerken:

1) Dass die Siamharz - Säure sich vollkommen frei von Zimmtsäure erwies, wenn sie unter Erhitzung mit etwas Alkali der oxydirenden Wirkung concentr. Permanganatlösung unterworfen wurde, sowie dass eine nebenbei vorgenommene Vergleichung derselben, fractionenweise sublimirten Säure die von Herrn Schneider (Sprottau) notificirte Beobachtung bestätigte, nach welcher die ersten Fractionen am raschesten und vollständigsten wirken, die letzten dagegen am langsamsten entfärben, resp. zunächst Braunfärbung und erst nach einiger Zeit Farblosigkeit bedingen.



2) Dass die Sumatraharz-Säure, sowohl „via sicca“, als „via humida“ bereitete, einen Gehalt an Zimmtsäure erkennen liess, keineswegs jedoch in gleichem Maasse, wie die künstliche bereitete Mischung von Siamsäure mit 10 % Zimmtsäure (Probe 14).

### Verhalten gegen Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung.

Die Prüfung geschah durch Lösung von 0,1 g. Säure in 3 C.C. Kalilauge von 1,18 spec. Gew., Verdünnung mit weitem 3 C.C. Wasser, Zusatz von 5 Tropfen Permanganatlösung (1 : 200) und Erwärmung bis 100°.

- A. Eine grüngefärbte, auch nach längerer Zeit so verbleibende Flüssigkeit, mit allmählicher Ausscheidung eines bräunlichen Absatzes, lieferten die Proben 1, 2, 3(a. u. b.) 5, 6, 7, 11, 12a, 12c.
- B. Zunächst grün, jedoch nach 1—2 Minuten braun gefärbt, mit späterer Trennung in einen braunen Niederschlag und ein entfärbtes Liquidum, wurden die Proben 8, 10b, 12b, 14.
- C. Sofort entfärbt, resp. braungefärbt, mit baldiger Abscheidung einer hellen Flüssigkeit über braunen Niederschlägen, wurden endlich die Proben 4, 9, 10a, 13.

Hierzu ist als bemerkenswerth weiterhin hervorzuheben:

1) Dass die aus Benzoëharz direct sublimirten Säuren (No. 4 u. 9) sich dadurch auszeichnen, dass sie bei Anfertigung einer alkalischen Lösung mit Kalihydrat intensiv gelb gefärbte Flüssigkeiten liefern, welche von den übrigen Lösungen deutlich zu unterscheiden sind.

2) Dass die beiden Proben (5 u. 6) der aus Siambenzoë via humida mit Kalkhydrat dargestellten (keine Zimmtsäure führenden) Benzoëssäure die tiefgrüne Färbung der Permanganat-Reaction auch nach 3 Tagen noch unverändert zeigten und sich hierdurch auf das Entschiedenste von den direct aus Harz sublimirten Säuren (No. 4 u. 9) unterscheiden liessen.

Ein vergleichender Versuch mit Harzsäure, welche mittelst Natrium-Carbonats bereitet war, deutete darauf hin, dass die so bereitete Säure von der mittelst Kalk ausgezogenen durch grössere reducirende Wirkung auf Permanganat abweicht, d. h. zwischen letzterer Säure und dem „Acid. via sicca par.“ in der Mitte stehen

dürfte. In der That lässt sich erwarten, dass das kohlen saure Natron nicht in genau derselben Weise lösend auf die Resina-Benzoës wirken werde, wie Kalkhydrat; und ohne dem Ergebniss einiger weniger Versuche Beweiskraft beimessen zu wollen, scheint es mir dennoch, als ob in dem bei der „via humida“ benutzten Extractionsmittel die Erklärung der in den Versuchen der HH. Schacht und Schneider hinsichtlich der nassbereiteten Harzsäure obwaltenden Differenzen gesucht werden müsse.

Was nun die Resultate der oben mitgetheilten Versuchsreihen im Allgemeinen betrifft, so mögen dieselben, gleich den Versuchsergebnissen der bisherigen Autoren, zu einer Anzahl von Schlüssen über die pendente Frage berechtigen und ich will deshalb zum Schlusse die Hauptpunkte ohne weitem Commentar zusammenfassen, indem ich lediglich der persönlichen Ansicht noch Ausdruck gebe, dass die reducirende Eigenschaft der Zimmtsäure gegenüber Permanganat mit dem specifischen (ebenfalls reducirenden) Verhalten der sublimirten Harzbenzoëssäure („flores Benzoës“ der bisherigen Pharmacie) nicht oder nur so in Beziehung steht, dass ausnahmsweise die reducirende Wirkung der ächten „flor. Benzoës“ durch zufällige Gegenwart jener Säure noch verstärkt wird.

### Summarischer Bericht.

1) Die direct aus Benzoë sublimirte Benzoë-Säure äussert gegen Permanganat (sowohl in saurer als in alkalischer Lösung) eine auffallend reducirende Wirkung, welche allen Benzoëssäuren anderweitiger Provenienz nicht oder nur in beschränktem Maasse und entsprechend den vorhandenen fremden Beimengungen zukommt. In alkalischer Lösung tritt bei den nicht officinellen Säure-Varietäten eine durch schwächere Reduction bedingte Grünfärbung ein.

2) Die mit Kalkhydrat aus Benzoë extrahirte Säure verhält sich wie die künstliche Säure und wirkt nur dann ähnlich reducirend wie „flor. Benzoës“, wenn solche entweder aus Sublimations-Rückständen bereitet ist oder wenn zur Darstellung zimmtsäurehaltiges Material gedient hat.

3) Die direct aus intacter Benzoë (mit Kalk) bereitete Benzoëssäure erlangt auch durch nachherige Sublimation nicht die den ächten „flor. Benzoës“ zukommende Wirkung auf Permanganat.

4) Den Benzoëssäuren, die nicht nach der Vorschrift der Pharmacopöe bereitet sind, lässt sich durch Sublimation unter Benzoë-Zusatz die reducirende Wirkung auf Permanganat ertheilen; jedoch bleibt auch nach Zusatz von 20% Benzoëharz vor der Sublimation die resultirende Säure in besagter Wirkung bedeutend hinter ächter sublimirter Harz-Säure zurück.

5) Die Zimmtsäure äussert für sich eine sehr energisch reducirende, der sublimirten Harzbenzoëssäure qualitativ höchst ähnliche Wirkung auf Permanganat (in saurer und alkalischer Flüssigkeit) und bedingt somit selbstverständlich ein bei der Permanganat-Reaction abweichendes Verhalten solcher Säuren, welche Zimmtsäure als Beimengung führen, an und für sich aber (wie z. B. reine Toluolbenzoëssäure) sich negativ verhalten würden.

6) Eine gegen Permanganat sich negativ verhaltende, d. h. die saure Lösung nicht verändernde, die alkalische Lösung nur grün färbende Benzoëssäure (so z. B. eine aus Siamharz mit Kalk bereitete S.) erlangt selbst nach Zusatz von 10% Zimmtsäure nicht das Vermögen sofortiger Entfärbung des Permanganats; es erfolgt die Veränderung erst nach Verlauf einiger Minuten. Es vermag daher auch eine relativ hohe Beimischung von Zimmtsäure das spec. Verhalten ächter „flor. Benzoë“ nicht zu ersetzen.

Zürich, pharmac. Abthl. d. eidg. Polyt. Mai 1882.

---

## Mittheilung aus dem Laboratorium von E. Reichardt. Zur Kenntniss der Oxydation des Rohrzuckers.

Von Dr. Carl Heyer.

(Schluss.)

### II.

#### Oxydation des Rohrzuckers durch Kaliumpermanganat.

Die älteste Angabe, die über das Verhalten des Rohrzuckers gegen Kaliumpermanganat vorliegt, ist ein Bericht von Liebig und Pelouze<sup>1</sup> über einen früher von Gregory und Demarcay angestellten Versuch. Dieser Bericht lautet wörtlich:

---

1) Annal. Pharm. Chemie. 1836, Bd. 19, 282.

„Wenn man eine Auflösung von übermangansaurem Kali in „verdünnte Zuckerauflösung giesst, so verschwindet der Zucker vollständig und man erhält eine Auflösung von neutralem kleesaurem Kali. Diese Zersetzung findet Statt, ohne dass sich ein gasförmiger Körper entwickelt und ohne dass man neben dem kleesauren Salze „ein anderes Zersetzungsproduct bemerkt. Nimmt man mehr von „dem übermangansauren Salze, als nöthig ist, um den Zucker verschwinden zu machen, so wirkt er zerlegend auf das gebildete „kleesaure Salz und dieses geht in kohlensaures Kali über; bei „diesem Zeitpunct nimmt die Flüssigkeit eine alkalische Reaction an.

„Ein Atom wasserfreier Zucker zerlegt sich mit 3 Atomen „übermangansaurem Kali in 3 Atome neutrales kleesaures Kali und „in 6 Atome Manganhyperoxydhydrat.

„Dieser schöne Versuch ist zuerst von den Herren Gregory „und Demarcay angestellt worden, wir haben ihn für wichtig „genug gehalten, um ihn durch eine Wiederholung zu bestätigen „und die Aufmerksamkeit auf diesen neuen Weg der Oxydation zu „lenken, welcher durch die Mitwirkung der vorhandenen Base zur „Hervorbringung einer Menge von neuen und interessanten Verbindungen Veranlassung geben dürfte.“

Dieser Hinweis ist denn auch nicht ohne Erfolg geblieben, E. J. Maumené ist es gelungen, durch Einwirkung einer concentrirten Lösung von Kaliumpermanganat auf Rohrzucker zwei neue Säuren zu erhalten, welche immer vorgeführt werden, ohne dass Maumené die versprochenen näheren Angaben über ihre chemische Natur geliefert hat.

Seine vorläufigen Mittheilungen hat Maumené unter der schon für mehrere frühere Abhandlungen gewählten Ueberschrift „Allgemeine Theorie der chemischen Wirkungen“ sowohl in den „Comptes rendus“<sup>1</sup> als auch im „Bulletin de la société chimique de Paris“<sup>2</sup> ausführlich veröffentlicht, verschiedene deutsche Zeitschriften haben dieselben im Auszug gebracht und finde ich darüber folgende Notizen:<sup>3</sup>

200 grm Candiszucker wurden in 2 Litern Wasser gelöst und zu dieser Flüssigkeit 200 grm Kaliumpermanganat in 4 Litern Wasser

---

1) Compt. rend. 75, 85.

2) Bull. soc. chim. [2] 18, 169.

3) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1872, 650. — Jahresber. F. d. Ch. 1872, 6 87 Chem. Centr. Blatt 1872, 501.

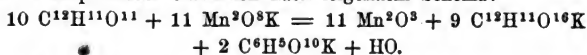
gelöst unter beständigem Umrühren gegossen und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Diese Mischung erhitzte sich in kurzer Zeit bis auf 45° bis 48° C. und wurde bald gallertartig fest unter Ausscheidung einer voluminösen Masse von Manganoxyd. Die von dem „Manganoxydklumpen“ abfiltrirte Flüssigkeit war farblos, vollkommen neutral und schmeckte nicht mehr süß (!), besass aber trotzdem ein dem Zucker völlig gleiches Drehungsvermögen. In der Flüssigkeit bewirkte neutrales Bleiacetat einen starken weissen Niederschlag, aus dem Schwefelwasserstoff eine starke Säure abschied. Das Filtrat von diesem Niederschlage ergab eine zweite Fällung durch basisches Bleiacetat, aus der durch Schwefelwasserstoff ebenfalls eine Säure abgeschieden werden konnte. Die Flüssigkeit enthielt also die Kalisalze zweier Säuren, und dass diese beiden Säuren mit keiner der bekannten Säuren identisch sind, schliesst Maumené aus folgenden, nicht etwa mit den isolirten freien Säuren, sondern mit dem Gemenge ihrer Kalisalze unternommenen qualitativen Reactionen:

Die „nicht mehr süß schmeckende“ Flüssigkeit gab mit Chlorcalcium einen krystallinischen, wenig löslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber weissen, im Lichte bald dunkelbraun werdenden Niederschlag, der im trockenen Zustande bei gelinder Wärme wie oxalsaures Silber detonirte, aber dabei condensirbare Dämpfe entwickelte, deren Geruch gleichzeitig an Aceton und Caramel erinnerte; Goldchlorid wurde in der Kälte unmittelbar zersetzt und erzeugte einen blauschwarzen Niederschlag, welcher nach des Verfassers „Theorie“  $\text{Au}^2\text{Cl}^2\text{O}$  sein muss. Baryt-Eisenoxyd-Thonerde- und Chromoxydsalze gaben keine Niederschläge, Eisenchlorid wurde durch Kochen mit der Flüssigkeit nicht reducirt. Im Lichte waren diese Resultate anders. Kupferoxydsalze, welche in der Kälte und im zerstreuten Lichte keinen Niederschlag gaben, erzeugten einen solchen im directen Sonnenlichte; die Flüssigkeit mit etwas salpetersaurem Silber gemischt, gab unter gleichen Umständen einen Silberspiegel und färbte sich braun.

Diese qualitativen Reactionen erscheinen Maumené wichtig genug, um die Existenz zweier neuen Körper zu begründen. Maumené geht sogar noch weiter, auf Grund des von ihm aufgestellten und auch von ihm allein vertretenen Princip<sup>1</sup>: „Die Massen, welche

1) Chem. Centr.-Blatt 1865 p. 54.

bei einer chemischen Action auf einander einwirken, sind durch die Dichtigkeiten bestimmt und mit diesen proportional“ weiss er sogar, ohne eine Analyse ausgeführt zu haben, die Formeln der beiden Säuren anzugeben. Seinem eigenen System der Nomenclatur für organische Körper folgend, nennt er die durch neutrales Bleiacetat fällbare Säure „Hexepinsäure“ (ac. hexepique) und gibt ihr die Formel  $C^{12}H^{12}O^{16}$  ( $C = 6$ ), die durch basisches Bleiacetat fällbare Säure heisst „Trigensäure“ (ac. trigénique auch triépique) mit der Formel  $C^6H^6O^{10}$ . Der Vorgang verläuft nun so, dass 11 Aeq. Permanganat auf 10 Aeq. Zucker einwirken nach folgendem Schema:



Maumené schloss seine damals (1872) gemachten vorläufigen Mittheilungen mit der Versicherung, er werde sich beeilen, diese neuen Säuren mit der grössten Sorgfalt zu studiren, um nähere Aufschlüsse über ihre chemische Natur geben zu können, es war mir aber nicht möglich, etwas Weiteres darüber zu finden.

Langbein<sup>1</sup> hat das Verhalten einer Anzahl organischer Körper, darunter auch des Rohrzuckers, gegen Chamäleonlösung untersucht und dabei sonderbare Resultate erhalten. Früher von Andern (wahrscheinlich von Forchhammer und Monier) angestellte Versuche, verschiedene Zuckerarten durch Chamäleonlösung vollständig zu oxydiren, hätten nie zu einem bestimmten Resultate geführt, da sich aus der mit Chamäleon versetzten Zuckerlösung beim Erwärmen stets eine harzähnliche braune Masse (?) abgeschieden habe. In einigen Fällen habe auch er das Auftreten dieser harzartigen Ausscheidung beobachtet, aber nur dann, wenn eine der zur vollständigen Reduction der Chamäleonlösung und zur Erzielung genauer übereinstimmender Resultate nothwendigen Bedingungen vernachlässigt worden sei. Langbein stellte folgende allgemeine Regeln für die Anwendung der Chamäleonlösung auf:

1. Die Lösungen der organischen Körper müssen sehr verdünnt<sup>2</sup> angewendet werden.
2. Die mit Chamäleonlösung tropfenweise versetzte Lösung des organischen Körpers darf niemals die Siedetemperatur erreichen.

1) Pharm. Zeitschr. f. Russland 1865 p. 575.

2) Monier sagt dagegen (Compl. rend. 46, 577) eine Zuckerlösung, die nur  $\frac{1}{2}$  —  $1\%$  Zucker enthalte, werde durch übermangansaures Kali überhaupt nicht verändert.

3. Es muss stets ein bedeutender Ueberschuss von verdünnter Säure (es wurde stets verdünnte Schwefelsäure angewendet) vorhanden sein, um die Ausscheidung, welche sich in solchen Fällen mit glänzender Oberfläche sehr fest an die Gefässwände ansetzt, zu vermeiden.
4. Die Chamäleonlösung muss frei sein von chlorsaurem Kali, welches den Chamäleonlaugen von der Darstellung her gewöhnlich anhaftet, da durch die vorhandene Menge Säure Chlor frei wird, welches auf die Chamäleonlösung reducirend einwirkt.

Die Oxydation des Rohrzuckers speziell wurde in folgender Weise unternommen:

0,34 grm<sup>1</sup> bei 100° getrockneter Rohrzucker wurden in Wasser gelöst und zu 100 cc. verdünnt, 10 cc. dieser verdünnten Lösung (die also doch schon unter  $\frac{1}{2}$  % Zucker enthielt), die mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert waren, wurden mit Chamäleonlösung bis zur bleibenden Färbung versetzt. Dies ergab:

- |   |           |                              |
|---|-----------|------------------------------|
| a) 10 cc. Rohrzuckerlösung                        | reduciren | 18,5 cc. Chamäleonlösung.    |
| b) 10 cc.                   "                   " |           | 18,6 cc.                   " |
| c) 10 cc.                   "                   " |           | 18,5 cc.                   " |

Hieraus berechnet Langbein, dass 1 grm Rohrzucker 541,2 cc. Chamäleonlösung reducirt. Nach meiner Berechnung aber ergibt sich aus den drei Versuchen: 1 grm Rohrzucker = 545,1 cc. Chamäleonlösung, und wenn man nur die übereinstimmenden Versuche a und c berücksichtigt: 1 grm Rohrzucker = 544,1 cc. Chamäleonlösung.

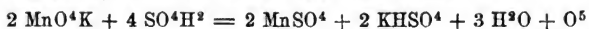
Nach vollendeter Einwirkung wurde die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt, das Mangan als Schwefelmangan ausgeschieden und das Filtrat zur Trockene eingedampft. Im Rückstande war keine Spur organischer Substanz mehr nachzuweisen.

Langbein schliesst daraus, dass der Zucker vollständig zu Kohlensäureanhydrid und Wasser oxydirt worden sei (wie nun aber, wenn Oxalsäure entstanden wäre, die durch das Chlorbaryum gefällt worden wäre?) Er berechnet selbst, dass 1 Aeq. Rohrzucker  $C^{12}H^{11}O^{11}$  zur vollständigen Oxydation, d. h. um 12 Aeq.  $CO^2$  und 11 Aeq.  $HO$  zu bilden, 24 Aeq. Sauerstoff brauche, scheint aber gar nicht nachgerechnet zu haben, wieviel Aeq. Sauerstoff resp. Aeq. Permanganat er angewendet, sonst müsste er gefunden haben, dass er erst den

---

1) 0,342 grm würde  $\frac{1}{1000}$  Aeq.  $C^{12}H^{11}O^{11}$  betragen und wäre demnach geeigneter gewesen.

neunten Theil von dem, was die Formel verlangt, an Permanganat angewendet. Die Chamäleonlösung Langbeins enthielt 1 grm Permanganat in 1000 cc., die für 1 grm Rohrzucker erforderlichen 541,2 cc. Chamäleonlösung entsprechen demnach 0,5412 grm Permanganat. 1 Aeq. Rohrzucker  $C^{12}H^{22}O^{11}$  (342 grm) würde nach Langbein  $342 \cdot 0,5412$  grm = 185,0904 grm Permanganat reduciren. 1 Aeq.  $MnO^4K$  beträgt 158,2 grm, Langbein hat demnach auf 1 Aeq. Rohrzucker nur etwas mehr als 1 Aeq. (genau 1,17 Aeq.) Permanganat angewendet, während die, wie ich später beweisen werde, richtige Annahme, dass das Permanganat bei dieser Operation zu Manganoxydul reducirt werde nach dem Schema:



für 5 Aeq. freiwerdenden Sauerstoff 2 Aeq.  $MnO^4K$ , also für die zur Bildung von 12 Aeq.  $CO^2$  nöthigen 24 Aeq. Sauerstoff 9,6 Aeq. Permanganat verlangt.

Auch für die Oxydation des Rohrzuckers durch Kaliumpermanganat liegen demnach nur Angaben über Versuche vor, welche quantitative Verhältnisse in keiner Weise berücksichtigen. Liebig und Maumené haben zwar Formeln aufgestellt, in welcher Weise die Einwirkung des Permanganats auf Rohrzucker stattfinden könnte, sie haben aber nicht durch quantitative Versuche nachgewiesen, dass diese auf dem Papier ausgerechneten Formeln mit der Wirklichkeit übereinstimmen.

Langbein hat zwar in gewisser Weise quantitativ gearbeitet, äquivalente Verhältnisse aber nur bei der Ausrechnung, nicht bei seinen Versuchen berücksichtigt. Die Formel  $C^{12}H^{22}O^{11} + O^{24} = 12 CO^2 + 11 H^2O$  ist theoretisch richtig; aber 1,17 Aeq.  $MnO^4K$  können nie 24 Aeq. Sauerstoff abgeben, und so stehen seine Versuche in grellem Widerspruch zu der theoretischen Ausrechnung.

Die durch Chromsäure ausgeführten eben besprochenen Oxydationsversuche haben erwiesen, dass drei Oxydationsproducte, Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid, stets nebeneinander entstehen, und dass man zwar durch gewisse Vorsichtsmassregeln die Bildung des Kohlensäureanhydrides auf ein Minimum herabdrücken, nie aber die Einwirkung der Chromsäure in der Weise leiten kann, dass nur Ameisensäure oder nur Oxalsäure gebildet wird.

Die übereinstimmenden Angaben von Gregory, Demarcay, Liebig und Pelouze, dass durch Einwirkung von Permanganat auf



Rohrzucker bis zu dem Verhältnisse von 1 Aeq. Zucker auf 3 Aeq.  $\text{Mn}^2\text{O}^8\text{K}^2$  stets nur Oxalsäure gebildet würde, ja dass es sogar gelänge 1 Aeq. Zucker durch die Menge von 3 Aeq.  $\text{Mn}^2\text{O}^8\text{K}^2$  vollständig zu Oxalsäure zu oxydiren, hatten deshalb doppeltes Interesse. Unter Berücksichtigung der neuen Atomgewichte würde die von Liebig aufgestellte Formel folgenden Ausdruck gewinnen:



Liebig und Pelouze geben an, man solle eine Lösung von übermangansaurem Kali in verdünnte Rohrzuckerlösung giessen, alsdann verschwände der Zucker vollständig und, ohne dass eine Gasentwicklung oder das Auftreten eines anderen Oxydationsproductes zu bemerken sei, entstehe neutrales oxalsaures Kali. Es erweckt dies den Anschein, als ob die Reduction des Permanganats eine augenblickliche sei, dies ist aber durchaus nicht der Fall, Rohrzucker und Permanganat wirken bei gewöhnlicher Temperatur und namentlich in verdünnten Lösungen ziemlich langsam aufeinander ein.

Für die ersten Versuche wurde eine Lösung des Permanganats angewandt, welche in 10000 cc. 1 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  (158,2 grm) enthielt; die Zuckerlösung hatte einen Gehalt von 17,1 grm Rohrzucker in 100 cc.; dies entspricht dem Verhältniss 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  (342 grm) in 2000 cc.

Versuch.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 12 \text{MnO}^4\text{K}.$

2 cc. Rohrzuckerlösung (= 0,342 grm Zucker) wurden mit 120 cc. der Permanganatlösung gemischt und bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach Verlauf von 6 Tagen war noch keine vollständige Reduction des Permanganates eingetreten, die Flüssigkeit war noch intensiv roth gefärbt und wurde selbst durch längeres Erhitzen auf dem Wasserbade nicht entfärbt.

Es wurde deshalb versucht, durch Anwendung von geringeren Mengen Permanganat bei erhöhter Temperatur eine vollständige Reduction derselben zu erreichen.

Versuch.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 4 \text{MnO}^4\text{K}.$

4 cc. Rohrzuckerlösung (= 0,684 grm Zucker) wurden mit 80 cc. Permanganatlösung auf dem Wasserbade erwärmt, nach einer halben Stunde war die Einwirkung vollständig beendet und das Mangan lag als brauner Niederschlag am Boden des Gefässes. Beim Abfiltriren lief die Flüssigkeit vollkommen farblos bis zum letzten Tropfen durch, bei dem Auswaschen trübte sich jedoch das Filtrat selbst bei Anwendung heissen Waschwassers und diese Trübung liess sich auch durch

öfteres Filtriren der erwärmten Flüssigkeit durch doppelte Filter nicht wieder beseitigen.

Der Versuch wurde desshalb wiederholt und das Auswaschen des Manganniederschlags ganz unterlassen. Das farblose vollkommen neutrale Filtrat gab weder mit Chlorcalcium noch mit Chlorbaryum sofort Niederschläge, sondern erst nach einiger Zeit schwache Trübungen; mit Kalkwasser und Barytwasser dagegen wurden sofort voluminöse weisse Niederschläge erhalten, die sich in Essigsäure sofort unter Aufbrausen lösten, sich demnach als Carbonate erwiesen. Mit neutralem Bleiacetat wurde sofort ein starker flockiger weisser Niederschlag erzielt, der aber ebenfalls in Essigsäure unter Aufbrausen leicht löslich war. Es ergab sich also nur Kohlensäureanhydrid und keine Spur von Oxalsäure.

Das eigenthümliche Verhalten der Flüssigkeit gegen  $\text{BaCl}^2$  und  $\text{CaCl}^2$  erklärt sich daraus, dass die Kohlensäure nicht als neutrales, sondern als saures Kaliumsalz, als  $\text{KHCO}^3$  in der Flüssigkeit enthalten ist. Dafür spricht schon die vollkommene Indifferenz des Filtrates gegen gelbes Curcumapapier, geröthetes Lackmuspapier dagegen wurde schwach gebläut.

Eine Untersuchung der Manganausscheidung auf Säuren, vor allem auf Oxalsäure, führte zu einem vollständig negativen Resultate.

Fehling'sche Kupferlösung gab direct durch Kochen mit dem alkalisch gemachten Filtrate keine Reaction, war das Filtrat jedoch erst kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure gekocht und dann wieder alkalisch gemacht, so trat sofort starke Zuckerreaction ein, wenn die Fehling'sche Lösung zu der heissen Flüssigkeit gesetzt wurde.

Versuche mit 6 und 8 Aeq. Permanganat ergaben dasselbe Resultat wie mit 4 Aeq., nur dass die Menge des gebildeten Kohlensäureanhydrides grösser wurde, je mehr man Permanganat anwandte, was durch quantitative Bestimmungen erkannt wurde. Ueber 8 Aeq. Permanganat hinaus fand bei dieser Verdünnung keine Reduction des Permanganats mehr statt.

Da sämmtliche bei höherer Temperatur unternommene Versuche keine Oxalsäure lieferten, so wurden Versuche mit wenig Permanganat bei gewöhnlicher Temperatur unternommen.

Versuch.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 4 \text{MnO}^4\text{K}$ .

5 cc. Rohrzuckerlösung (= 855 grm Zucker) wurden mit 100 cc. Permanganatlösung einen Tag stehen gelassen, nach dieser Zeit war vollständige Reduction des Permanganats eingetreten. Das Mangan

hatte sich als braunschwarzer Niederschlag am Boden abgelagert, das farblose Filtrat reagirte vollkommen neutral und brauste mit Essigsäure nicht auf. Dampfte man jedoch das Filtrat ein, so begann es allmählig alkalisch zu reagiren und brauste bei genügender Concentration auch mit Säuren auf. In der mit Essigsäure bis zum schwachen Vorwalten versetzten Flüssigkeit erzeugte Chlorcalcium einen starken weissen pulverigen Niederschlag, der ganz das characteristische Aussehen des Calciumoxalates besass, in Chlorammonium unlöslich, in Salzsäure dagegen sehr leicht löslich war und aus der salzsauren Lösung durch Ammoniak gefällt wurde. Die Anwesenheit der Oxalsäure wurde für diesen Versuch durch die qualitativen Reactionen als genügend erwiesen betrachtet und weitere Untersuchungen angestellt, ob nicht ausser  $\text{CO}^2$  und Oxalsäure noch andere Säuren und namentlich Ameisensäure vorhanden seien. Zu diesem Zwecke wurde das Filtrat mit Barytwasser im Uebermass versetzt, wodurch  $\text{CO}^2$  und Oxalsäure beseitigt wurden, der Ueberschuss an Baryt wurde durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid in die erwärmte Flüssigkeit entfernt und dann das Filtrat der Destillation mit Schwefelsäure unterworfen. Nach einiger Zeit ging eine schwach sauer reagirende farblose Flüssigkeit über, die mit salpetersaurem Quecksilberoxydul die characteristische Reaction der Ameisensäure lieferte. Das Destillat wurde mit Baryumcarbonat neutralisirt und ergab nach dem Eindampfen eine durch syrupartige gelbe bis braune Beimengungen verunreinigte krystallinische Masse, die ganz das Aussehen von ameisensaurem Baryt hatte, salpetersaures Quecksilberoxydul beim Kochen reducirte und durch Verdünnung fast farblos gemachtes Eisenchlorid roth färbte. Das Destillat enthielt demnach jedenfalls Ameisensäure; da aber die der Destillation unterworfenen Flüssigkeit noch reichliche Mengen Zucker enthielt und das Destillat erst nach einiger Zeit, nachdem der Rückstand in der Retorte schon eine gelbliche bis braune Färbung, die auf weitere Zersetzung schliessen liess, angenommen hatte, anfang, saure Reaction zu zeigen, so könnte man den Einwand machen, die Ameisensäure sei nicht ursprünglich durch Einwirkung des Permanganats auf Rohrzucker, sondern durch Einwirkung der durch Eindampfen mehr concentrirten Schwefelsäure auf den restirenden Zucker entstanden.

Um diesen Einwand zu beseitigen, wurde versucht, den Zucker vollständig zu oxydiren. Dies konnte jedoch bei Anwendung der verdünnten Lösungen nicht erreicht werden, da selbst bei Einwir-

kung von 8 Aeq. Permanganat, über die hinaus selbst auf dem Dampfapparate keine Reduction der Chamäleonlösung mehr stattfand, doch noch reichliche Mengen von unzersetztem Zucker als syrupartige gelbliche Massen nach dem Eindampfen des Filtrates neben den Kalisalzen zurückblieben.

Für die folgenden Versuche wurde desshalb, um eine weitergehende Oxydation des Zuckers zu ermöglichen, ungefähr das Lösungsverhältniss, in dem Maumené die beiden Stoffe aufeinander einwirken liess, angewandt; der Zucker in 10 % iger, das Permanganat in 5 % iger in der Wärme bereiteten Lösung.

Es wurden Versuche ausgeführt mit 9, 10 und 12 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  auf 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ , um die zur vollständigen Oxydation des Zuckers nöthige Menge Permanganat zu ermitteln. Erst bei Anwendung von 12 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  wurde das gewünschte Resultat annähernd erreicht.

Versuch.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 12 \text{MnO}^4\text{K}$ .

5,695 grm Permanganat wurden durch Erwärmen in 110 cc. Wasser gelöst und zu der erkalteten Flüssigkeit eine Lösung von 1,026 grm Zucker in 10 cc. Wasser gegossen. Die Einwirkung geschah nur sehr langsam und wurde desshalb durch Erhitzen auf dem Wasserbade beschleunigt. Während der Einwirkung schien eine geringe Gasentwicklung ( $\text{CO}^2$ ) stattzufinden, die aber wegen der voluminösen gallertigen Ausscheidung und der dunklen Farbe der Flüssigkeit nicht mit Sicherheit festzustellen war. Das Manganoxyd hatte sich diesmal als Bodensatz von einer eigenthümlich dunkelrothbraunen Farbe ausgeschieden und wurde ohne auszuwaschen abfiltrirt. Das Filtrat war farblos und reagirte sehr schwach alkalisch; diese alkalische Reaction rührte vielleicht von einer etwas zu starken Erhitzung her, durch die ein Theil des Kohlensäureanhydrides ausgetrieben worden war. Nach dem Eindampfen des Filtrates hinterblieb eine nur ganz schwach gelblich gefärbte Krystallmasse. Fehling'sche Lösung wurde allerdings durch das mit Schwefelsäure gekochte und wieder alkalisch gemachte Filtrat noch etwas reducirt unter Ausscheidung eines rothen pulverigen, suspendirt bleibenden Niederschlages; jedoch war die Menge des restirenden Zuckers sichtlich nur äusserst gering.

Der Versuch wurde mit 3,42 grm Zucker wiederholt und das Filtrat zu qualitativen Reactionen benutzt. Mit Essigsäure und dann mit Chlorcalcium versetzt entstand keine Ausscheidung, der durch Chlorcalcium und Ammoniak erzeugte Niederschlag schien jedoch a-

Zusatz von Essigsäure eine schwache Trübung zu hinterlassen, die auf Anwesenheit einer geringen Menge von Oxalsäure schliessen liess. Chlorcalcium allein gab erst nach einiger Zeit eine schwache Trübung, die durch Erwärmen verstärkt wurde. Um auf Ameisensäure zu prüfen, wurde das Filtrat mit Kalkmilch gefällt, der Niederschlag abfiltrirt und der Ueberschuss des Kalks durch Kohlensäureanhydrid entfernt. Das Ausfällen mit Kalkmilch hatte den Zweck, ausser  $\text{CO}^2$ , die ja bei der Destillation nicht gestört hätte, die etwa vorhandene Oxalsäure zu entfernen. Das auf diese Weise von Kohlensäureanhydrid und Oxalsäure befreite Filtrat wurde mit verdünnter Schwefelsäure der Destillation unterworfen. Es ging eine anfangs schwach, dann immer stärker sauer reagirende farblose Flüssigkeit über, die mit salpetersaurem Quecksilberoxydul und mit Eisenchlorid deutlich die charakteristischen Reactionen der Ameisensäure gab. Um dieselbe noch weiter zu bestätigen, wurde das Destillat mit Baryumcarbonat neutralisirt und eingedampft, es blieb eine schwach gelblich gefärbte Masse zurück, die, so lange sie noch warm war, einen an Caramel erinnernden Geruch besass. Nach dem Erkalten krystallisirten sofort die büschelförmig gruppirten Nadeln des Baryumformiates heraus. Es wurden zwei Barytbestimmungen ausgeführt:

I. 0,155 grm Barytsalz ergaben beim Glühen 0,133 grm  $\text{BaCO}^3 = 86,806\%$   $\text{BaCO}^3$ , entsprechend 66,640 % BaO.

II. 0,127 grm Barytsalz ergaben 0,130 grm  $\text{BaSO}^4 = 102,362\%$   $\text{BaSO}^4 = 67,21\%$  BaO.

Gefunden:

Für  $\text{Ba}(\text{CHO}^2)^2$

	I.	II.	berechnet:
BaO =	66,64	67,21	67,40

Die erst gefundene Zahl ist etwas zu niedrig, jedoch war dieses Salz auch noch etwas verunreinigt, während zu der Bestimmung als  $\text{BaSO}^4$  aus der Krystallmasse einzelne Nadeln ausgelesen worden waren. Das Barytsalz war demnach in der That Baryumformiat und das Destillat enthielt reichlich Ameisensäure.

Der Zucker war also bei Anwendung von 12 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  auf 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  vollständig zu Ameisensäure, Kohlensäureanhydrid und auch Oxalsäure oxydirt worden. Die, wie sich später herausstellte, irrige Annahme, dass Oxalsäure, wenn auch nur in äusserst geringer Menge gebildet worden sei, wirkte modificirend auf das zur Bestimmung der Menge der einzelnen Oxydationsproducte eingeschlagene Verfahren ein.

## Bestimmung der Menge.

Versuch:  $C^{12}H^{22}O^{11} + 12 MnO^4K$ .

1,026 grm Rohrzucker ( $= 3 \cdot \frac{1}{1000}$  Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$ ) wurden in 10 cc. Wasser und 5,695 grm Permanganat ( $= 3 \cdot \frac{12}{1000}$  Aeq.  $MnO^4K$ ) wurden in 110 cc. Wasser gelöst, beide Lösungen gemischt und auf dem Dampfbade erwärmt. Nach Verlauf einer Stunde war die Einwirkung beendet, es wurde noch heiss abfiltrirt bis zum letzten Tropfen, und da das Auswaschen nicht möglich war, ohne ein durch äusserst feine suspendirte Manganoxydtheilchen getrübtetes Filtrat zu erhalten, so wurde der Niederschlag sofort nach dem Durchlaufen des Filtrates in ein Glas gespritzt und mit Wasser ausgekocht, auch das zweite Filtrat war so vollkommen klar. Die beiden Filtrate wurden gemischt und auf 200 cc. gebracht. 100 cc. wurden mit Chlorcalcium und Ammoniak gefällt, der entstandene Niederschlag, auf gewogenem Filter gesammelt, betrug 1,023 grm.

Das Filter wurde mit warmer Essigsäure ausgespritzt und mit ammoniakalischem Wasser gut ausgewaschen und ergab nach dem Trocknen bei  $100^\circ$  fast genau dasselbe Gewicht, wie das leere Filter. Um mich zu überzeugen, dass wirklich keine Oxalsäure vorhanden war (das Calciumoxalat hätte doch, als in Essigsäure vollständig unlöslich, auf dem Filter zurückbleiben müssen) wiederholte ich den Versuch ebenfalls mit 1,026 grm Zucker, fällte das ganze Filtrat mit Chlorcalcium und Ammoniak und erhielt einen Niederschlag von 2,040 grm. Derselbe wurde in Salzsäure gelöst, einige Zeit zur Austreibung des Kohlensäureanhydrides erhitzt und dann mit Ammoniak versetzt; es entstand nicht die geringste Trübung, auch nach längerem Stehen blieb die Flüssigkeit vollkommen klar.

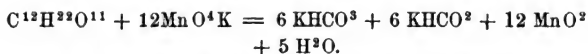
Bei diesem zweiten Versuche wurde, um zu constatiren, ob wirklich eine Gasentwicklung bei der Einwirkung stattfände, ein Gemisch von Chlorcalcium und Ammoniak vorgelegt, und auf diese Weise durch das sich frei entwickelnde wahrscheinlich durch zu hohe Erhitzung ausgetriebene Kohlensäureanhydrid noch 0,060 grm  $CaCO^3$  erzielt. Mit dem durch Füllen des Filtrates mittelst Chlorcalcium und Ammoniak erhaltenen Niederschlage betrug die Gesamtmenge 2,100 grm, aus 1,026 grm Zucker erhalten. Das Aeq. Gew. von  $CaCO^3$  ist 100, aus 1,026 grm Zucker  $= 3 \cdot \frac{1}{1000}$  Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$  wurden demnach  $3 \cdot \frac{7}{1000}$  Aeq.  $CaCO^3$  erhalten. 1 Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$  lieferte also bei dieser Einwirkung genau 7 Aeq.  $CaCO^3$ , entsprechend

7 Aeq.  $\text{CO}^2$ , die in der Form von Kaliumdicarbonat in der Flüssigkeit enthalten sind.

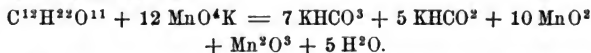
Um die etwaige Anwesenheit eines andern Kalisalzes, vielleicht der Weinsäure oder nahestehender organischer Säuren zu ermitteln, wurde der Kalkniederschlag auf dem Platinbleche geglüht, es trat hierbei nicht die geringste Verkohlung ein. Fernerhin wurden 1,012 grm des Niederschlages mit Schwefelsäure zersetzt und das entwickelte Kohlensäureanhydrid in ein Gemisch von Chlorcalcium und Ammoniak geleitet; der entstandene Niederschlag auf gewogenem Filter gesammelt, betrug 1,009 grm  $\text{CaCO}^3$ , demnach bis auf 0,003 grm übereinstimmend. Der durch Chlorcalcium und Ammoniak erzeugte Niederschlag bestand also nur aus  $\text{CaCO}^3$  und es waren durch Einwirkung von 12 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  auf 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  bei erhöhter Temperatur 7 Aeq.  $\text{KHCO}^3$  entstanden. — Die Menge der Ameisensäure zu bestimmen, ist mir leider nicht möglich gewesen. Das Filtrat wurde der Destillation mit Schwefelsäure unterworfen, jedoch waren immerhin noch, wenn auch sehr geringe Mengen Zucker zugegen, welche bei weiterer Concentration unter Bräunung der Flüssigkeit Zersetzungen hervorriefen, und selbst nach sechsstündigem Destilliren ging noch stark sauer reagirendes Destillat über, so dass nach mehreren resultatlosen Versuchen schliesslich davon abgesehen werden musste, die Ameisensäure vollständig und quantitativ genau überzutreiben.

Endlich wurde auch in diesem Falle die Abscheidung des Mangans einer weiteren Prüfung unterzogen durch Kochen mit Natriumcarbonat, es konnte keine Oxalsäure darin nachgewiesen werden. Bei der Einwirkung von Chromsäure auf Rohrzucker enthielt das ausgeschiedene Chromoxyd noch reichlich Ameisensäure; um zu prüfen, ob auch hier ein Theil der Ameisensäure in unlöslicher basischer Verbindung mit dem Manganoxyd sei, wurde der gut ausgewaschene Manganniederschlag mit Barytwasser gekocht und in die resultirende heisse Flüssigkeit Kohlensäureanhydrid eingeleitet. Das Filtrat, auf dem Uhrglase verdunstet, hinterliess nur geringe Spuren von Baryumcarbonat. Demnach entstehen bei der Einwirkung  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 12 \text{MnO}^4\text{K}$  bei erhöhter Temperatur nur Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid.

Wird das Permanganat zu Superoxyd reducirt, so werden aus 12 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  18 Aeq. Sauerstoff verfügbar, welche für 6 Aeq.  $\text{CO}^2$  und 6 Aeq.  $\text{CH}^2\text{O}^2$  stimmen:



Der bei nur geringer Erhitzung entstehende schwarze voluminöse Niederschlag des Mangans hat Aussehen und Beschaffenheit des hydratischen Mangansuperoxydes; jedenfalls kann aber durch stärkere Erhitzung die Reduction des Permanganates weiter schreiten und so mehr und mehr Ameisensäure zu Kohlensäureanhydrid oxydirt werden, wie ja auch bei dem vorigen Versuche 7 statt 6 Aeq.  $\text{CO}^2$  thatsächlich erhalten wurden, wonach der Vorgang in folgender Weise auszudrücken wäre:



Wendet man eine noch grössere Concentration der Permanganatlösung an, so gelingt es auch ohne Zuführung äusserer Wärme, 12 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  durch 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  zu zersetzen. Der nachstehende Versuch wurde zu dem Zwecke unternommen, um zu untersuchen, ob nicht, ebenso wie bei Einwirkung von 4 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  auch durch 12 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  Oxalsäure gebildet werde, wenn die Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur geschehe.

Versuch. 3,42 grm Zucker wurden in 30 cc. Wasser gelöst und zu dieser Flüssigkeit eine Lösung von 19 grm Permanganat (die Formel erfordert 18,984 grm) in 200 cc. Wasser gegossen. Die Einwirkung begann nach kurzer Zeit, dabei entwickelte sich jedoch soviel Wärme, dass das Gefäss nicht mehr mit der Hand angefasst werden konnte. Die Farbe der Ausscheidung war dunkelbraun. Das farblose Filtrat reagirte vollkommen neutral, gab nach dem Invertiren durch Schwefelsäure mit Fehling'scher Lösung nur noch schwache Reduction, brauste lebhaft auf durch Zusatz von Säure und liess sehr deutlich Ameisensäure, aber keine Spur von Oxalsäure nachweisen. Eine mit der Hälfte des Filtrates ausgeführte Bestimmung des Kohlensäureanhydrides ergab nur wenig mehr als 6 Aeq.  $\text{CO}^2$ .

Es wurde also gerade durch Einwirkung der Menge von Permanganat, die nach Liebig, Pelouze etc. den Zucker vollständig zu Oxalsäure oxydiren soll, weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch in der Wärme Oxalsäure, sondern stets nur Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid erhalten.

Aus den vorstehenden Untersuchungen ergibt sich also: Wenn wenig Permanganat in verdünnter Lösung bei gewöhn-



licher Temperatur auf Rohrzucker einwirkt, so entstehen Ameisensäure, viel Oxalsäure und wenig Kohlensäureanhydrid; in der Wärme dagegen, bei grösseren Mengen von Permanganat und in stark concentrirter Lösung werden nur Ameisensäure und Kohlensäureanhydrid gebildet, und zwar um so mehr  $\text{CO}^2$ , je grösser die Menge und die Concentration der Permanganatlösung und je höher die Einwirkungstemperatur steigt.

Der Maumené'sche Versuch ist eine Einwirkung von sehr wenig (ungefähr  $10 \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 22 \text{MnO}^4\text{K}$ ) Permanganat in mässig concentrirter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, es müssten also Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid entstehen; um so auffälliger ist es, dass Maumené keine dieser drei Säuren, sondern zwei neue Oxydationsproducte, Hexepinsäure und Trigensäure erhalten haben will, deren Existenz auch nach meinen Versuchen mehr als zweifelhaft erschien. Deshalb wiederholte ich den Versuch so, wie Maumené angegeben, mit der einzigen Abänderung, dass ich geringere Mengen von Permanganat und Zucker anwandte.

Versuch nach Maumené. 50 grm Permanganat wurden in 1000 cc. Wasser heiss gelöst und nachdem die Lösung bis auf  $15^\circ \text{C}$ . erkaltet war, unter lebhaftem Umrühren eine Lösung von 50 grm Rohrzucker in 500 cc. Wasser hinzugegossen. Die Temperatur stieg sehr langsam, dann schneller, bis sie nach 20 Minuten das Maximum,  $48^\circ \text{C}$ . erreicht hatte. Bei diesem Zeitpunkte war die Einwirkung beendet, das Manganoxyd hatte sich als schwarze gallertartige Masse ausgeschieden, die so consistent war, dass man den Glascylinder umkehren konnte, ohne dass ein Tropfen herausfloss. Die ganze Masse wurde auf ein doppeltes Filter gebracht und mit kochendem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat war farblos und reagirte vollkommen neutral. Im Polarisationsapparate ergab sich eine schwache Drehung nach rechts. Die Flüssigkeit schmeckte allerdings nicht mehr süss, was aber Maumené aus dieser Thatsache folgern will, ist nicht ersichtlich. Daraus, dass eine Flüssigkeit, die eine so grosse Menge salzigbitter und scharfschmeckender Kalisalze enthält, keinen süssen Geschmack mehr wahrnehmen lässt, den Schluss zu ziehen, dass in dieser Flüssigkeit kein Zucker enthalten sei, ist nicht zu rechtfertigen, und was sollte denn durch das Fehlen des süssen Geschmackes sonst bewiesen werden? Die Flüssigkeit polarisirt rechts, wie Maumené selbst bemerkt hat, und er scheint daraus zu folgern, dass

dies nur die Kalisalze seiner beiden Säuren bewirkten, während viel näher liegt, noch unzersetzten Rohrzucker aufzusuchen. Von der Anwesenheit desselben kann man sich leicht überzeugen, wenn man eine geringe Menge dieser Flüssigkeit mit Schwefelsäure kocht, mit Natronlauge alkalisch macht und nun Fehling'sche Kupferlösung zu der erwärmten Flüssigkeit setzt. Es entsteht sofort ein starker gelbrother Niederschlag, der durch Erhitzen in lebhaftes Roth übergeht, also genau das Verhalten von invertirtem Rohrzucker. Das Gewichtsverhältniss, 200 grm Zucker zu 200 grm Permanganat entspricht dem von Maumené berechneten Aequivalentverhältniss  $10 \text{ C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 11 \text{ Mn}^{\circ}\text{O}^8\text{K}$  allerdings nicht ganz genau, Maumené hätte ungefähr 196 grm Zucker statt 200 grm anwenden müssen, also auf 50 grm Permanganat nur 49 statt 50 grm Zucker, eine leicht ausführbare quantitative Bestimmung des unzersetzten Zuckers würde aber gezeigt haben, dass derselbe weit mehr als 1 grm auf 50 grm, beziehungsweise mehr als 2 % beträgt; sie wurde unterlassen, da es wichtiger war, die Oxydationsproducte überhaupt zu untersuchen.

Die Bildung von Oxalsäure schien mir nach meinen Versuchen so naheliegend, dass ich vorerst auf diese Säure prüfte. Ein Theil des Filtrates wurde mit Essigsäure und mit Chlorcalcium versetzt und die Flüssigkeit eine Zeit schwach erwärmt. Dann wurde abfiltrirt und der Niederschlag mit ammoniakalischem Wasser gut ausgewaschen, bei 100° getrocknet und zu Kalkbestimmungen benutzt. Erst wurde versucht, den Kalk als  $\text{CaCO}_3$  durch einfaches Glühen des Kalksalzes zu bestimmen, jedoch auch nach sehr schwachem Glühen hatte der Rückstand sehr stark alkalische Reaction angenommen. Die Bestimmungen des Kalkes als Sulfat ergaben zwar leidlich übereinstimmende, aber immerhin noch etwas zu niedrige Zahlen für Calciumoxalat. Eine genauere Untersuchung erwies, dass der Kalkniederschlag mit Kalisalz verunreinigt war, welches durch das Glühen in kohlensaures Kali überführt wurde und die alkalische Reaction erzeugte. Um das Kalisalz zu entfernen, wurde der Kalkniederschlag wiederholt in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und zum Schluss mit verdünnter Essigsäure digerirt.

Kalkbestimmungen des längere Zeit bei 100° getrockneten Kalksalzes:

I. 0,235 grm Kalksalz hinterliessen nach schwachem Glühen 0,160 grm  $\text{CaCO}_3$ , entsprechend 68,1 %  $\text{CaCO}_3 = 38,136$  %  $\text{CaO}$

II. 0,156 grm Kalksalz ergaben 0,145 grm  $\text{CaSO}^4$ , entsprechend.  
 $92,95\% \text{ CaSO}^4 = 38,273\% \text{ CaO}$ .

Gefunden:

Für  $\text{CaC}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$

I.	II.	berechnet:
$\text{CaO} = 38,136$	38,273	38,219.

Der durch Chlorcalcium im Filtrate entstehende pulverige, in Essigsäure unlösliche Niederschlag ist also Calciumoxalat, und es ist damit unzweifelhaft erwiesen, dass auch bei dieser Art der Einwirkung Oxalsäure entsteht, deren Bildung Maumené vollständig übersehen hat.

Nach diesem Ergebniss wurden die beiden Säuren, Hexepinsäure und Trigensäure so dargestellt, wie Maumené angiebt. Das Filtrat gab, mit einer Lösung von neutralem Bleiacetat versetzt, einen starken weissen Niederschlag. Es wurde soviel Bleiacetat zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr entstand, dann filtrirt und der Niederschlag mit kochendem Wasser ausgewaschen. Ein kleiner Theil desselben wurde mit Essigsäure übergossen, unter starkem Aufbrausen löste sich ein Theil, der andere blieb selbst beim Kochen ungelöst zurück als feines, in der Flüssigkeit suspendirtes Pulver. Der Niederschlag, der nach Maumené nur hexepinsaures Blei sein sollte, enthielt also jedenfalls kohlenaures Blei. Das Aussehen des in Essigsäure unlöslichen weissen Pulvers war ganz das des Bleioxalates, jedoch wurde vorläufig von einer weiteren Untersuchung desselben Abstand genommen und der gesammte Niederschlag, wie Maumené angiebt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt. Die von dem Bleisulfid abfiltrirte Flüssigkeit reagierte stark sauer und ergab nach dem Eindampfen eine durch gelblichen Syrup etwas verunreinigte Krystallmasse, die durch Ausschütteln mit sehr verdünntem kaltem Weingeist von dem anhängenden Syrup möglichst befreit wurde. Eine Elementaranalyse der auf diese Weise dargestellten Hexepinsäure hatte ein vollständig negatives Resultat, im Platinschiffchen hinterblieb eine circa 42 % der angewandten Substanz betragende weisse Masse zurück, die sich als Kaliumcarbonat erwies. Der Bleiniederschlag hatte also beträchtliche Mengen von Kalisalz mit niedergerissen, welche beim Zerlegen des Niederschlages mit Schwefelwasserstoff wieder in Lösung gegangen waren.

Es wurde deshalb versucht ein unlösliches Salz zu bilden, und da die Vermuthung nahe lag, dass die krystallisirende Säure nichts anderes als Oxalsäure sei, so wurde die Lösung dieser Säure mit

Chlorcalcium versetzt, wodurch der charakteristische weisse pulverige, in Essigsäure unlösliche Niederschlag von Calciumoxalat entstand. Auch dieser Niederschlag erwies sich jedoch als kalihaltig und wurde deshalb durch Behandeln mit Salzsäure und Ammoniak gereinigt. Kalkbestimmungen des bei 100° getrockneten, aus der Hexepinsäure Maumené's erhaltenen Kalksalzes:

I. 0,220 grm Kalksalz hinterliessen nach schwachem Glühen 0,150 grm  $\text{CaCO}_3$ , entsprechend 68,181 %  $\text{CaCO}_3 = 38,181\%$  CaO.

II. 0,195 grm Kalksalz ergaben mit wenigen Tropfen Schwefelsäure geglüht 0,181 grm  $\text{CaSO}_4$ , entsprechend 92,82 %  $\text{CaSO}_4 = 38,162\%$  CaO.

Gefunden:		Für $\text{CaC}^2\text{O}^4 + \text{H}^2\text{O}$
I.	II.	berechnet:
CaO = 38,181 %	38,162 %	38,219 %

Eine mit längerer Zeit bei 140° getrocknetem Kalksalz ausgeführte Bestimmung hatte folgendes Resultat: 0,171 grm Kalksalz ergaben 0,133 grm  $\text{CaCO}_3$ , entsprechend 77,777 %  $\text{CaCO}_3 = 43,555\%$  CaO; die Formel des wasserfreien Calciumoxalates,  $\text{CaC}^2\text{O}^4$ , verlangt 43,75 % CaO.

Das Kalksalz ist demnach Calciumoxalat, und die Hexepinsäure Maumené's ist nichts anderes als Oxalsäure; das hexepinsaure Blei aber ein Gemenge von Bleicarbonat und Bleioxalat.

Auch die Trigesäure Maumené's kann ich nicht bestätigen. Im Filtrate von dem ersten Bleiniederschlag, in dem neutrales Bleiacetat keinen Niederschlag mehr bewirkte, erzeugte Bleiessig allerdings nach sehr kurzem Stehen oder beim Umrühren sofort einen der Quantität nach geringeren Niederschlag, der nach dem Zerlegen mit Schwefelwasserstoff eine sauer reagirende Flüssigkeit lieferte. Dampfte man diese Flüssigkeit ein, so bemerkte man am Geruche schon die Essigsäure und nach dem vollständigen Verdampfen blieb eine klebrige stark hygroscopische Substanz zurück, in der sich Spuren von Krystallisation zeigten, die von geringen Mengen Kalksalz herrührten. Bei längerem Erwärmen auf dem Wasserbade bräunte sich die Masse stark.

Mit Fehling'scher Lösung gab die alkalisch gemachte Flüssigkeit starke Zuckerreaction; Kalkwasser schied namentlich beim Kochen gelbe bis braune Flocken ab, die durch Einleiten von Kohlensäureanhydrid zersetzt wurden, demnach wahrscheinlich aus Zuckerkalk

bestanden. Mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entstand ein weisser Niederschlag (von Essigsäure herrührend) und beim Kochen theilweise Reduction des Quecksilbers. Diese Reaction könnte zwar auch durch den vorhandenen Zucker hervorgerufen sein, bei den früher besprochenen Versuchen und auch bei der Einwirkung in den von Maumené angewandten Mengenverhältnissen ist es mir jedoch unzweifelhaft gelungen, Ameisensäure nachzuweisen, und dies berechtigt zu der Annahme, dass neben einer Verbindung von Bleiacetat mit Zucker sich auch Bleiformiat abgeschieden habe, welches ja bekanntlich in kaltem Wasser schwer löslich ist.

Es ist mir niemals gelungen, eine auffällige Reaction zu erhalten, so dass ich auch die Trigensäure Maumené's als durchaus fraglich ansehen muss. Das Gemisch ist eine syrupartige Masse mit etwas freier Essigsäure, freier Ameisensäure und Kalisalz.

Die von Maumené angegebenen Reactionen, welche das Filtrat liefern soll mit Chlorcalcium, Baryt-Kupfer-Silbersalzen etc. habe ich nur zum Theil bestätigt gefunden; jedoch ist auf diese Reactionen kein Gewicht zu legen, da sie mit einer Flüssigkeit unternommen wurden, die Zucker in reichlicher Menge enthielt, und dieser die wesentlichsten Veränderungen derartiger Reactionen bewirkt. Meine Prüfungen erstreckten sich namentlich auch auf Weinsäure, Aepfelsäure und Citronensäure; jedoch konnte keine Reaction derselben erhalten werden. Durch Füllen der Flüssigkeit mit Calciumacetat und Essigsäure, Eindampfen des Filtrates zur Trockene und wiederholtes Ausziehen mit Weingeist gelang es mir, einen fast zuckerfreien Rückstand zu erhalten, der sich als ein Gemenge von Calciumformiat (dies ist bekanntlich ganz unlöslich in Weingeist) und Calciumacetat erwies.

Ich habe also auch bei der Modification der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Rohrzucker, wie sie Maumené ausgeführt hat, nur die drei schon früher von mir gefundenen Oxydationsproducte Ameisensäure, Oxalsäure und Kohlensäureanhydrid erhalten.

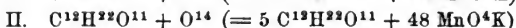
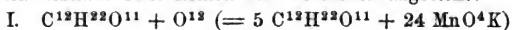
Wie schon erwähnt, ist der Maumené'sche Versuch eine Einwirkung von ungefähr 2,2 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  auf 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$ , und da schon diese geringe Menge Permanganat hinreichte, bei gewöhnlicher Temperatur beträchtliche Mengen Kohlensäureanhydrid zu bilden, so ist dieser Versuch ein weiterer Beweis gegen die Ansicht von

Liebig, Pelouze etc., dass Kohlensäureanhydrid erst dann gebildet werde, wenn mehr als 12 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  auf 1 Aeq.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11}$  einwirkten.

Die Versuche Langbein's wurden mit einem Gemisch von Permanganatlösung mit verdünnter Schwefelsäure unternommen. Um zu untersuchen, inwieweit die Einwirkung des Permanganates durch die Schwefelsäure modificirt werde, habe auch ich einige Versuche unter Anwendung von Schwefelsäure gemacht. Wenn man eine hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure anwendet, so geht die Reduction des Permanganates bis zum Oxydul, so dass 2 Aeq.  $\text{MnO}^4\text{K}$  5 Aeq. Sauerstoff liefern nach dem schon erwähnten Schema:



Es wurden deshalb zwei Reihen von Versuchen angestellt:



Versuch.  $\text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + \text{O}^{12} (= 5 \text{C}^{12}\text{H}^{22}\text{O}^{11} + 24 \text{MnO}^4\text{K})$   
 0,684 grm Rohrzucker wurden mit einer Lösung von 1,52 grm Permanganat in 100 cc. Wasser und einem bedeutenden Zusatz von verdünnter Schwefelsäure stehen gelassen, und ein Apparat zur  $\text{CO}^2$ -bestimmung (Gemisch von Chlorbaryum und Ammoniak) vorgelegt. Nach 2—3 Stunden war die Flüssigkeit vollkommen farblos, am Boden des Gefässes lagerte ein brauner Manganoxyniederschlag.  $\text{CO}^2$  schien sich nur wenig entwickelt zu haben, aus der Flüssigkeit stiegen jedoch bei der geringsten Berührung Gasblasen auf. Um das Kohlensäureanhydrid vollständig auszutreiben, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade erwärmt, unter reichlicher Entwicklung von  $\text{CO}^2$  löste sich der Niederschlag allmählig zu einer vollständig farblosen Flüssigkeit auf, ein Beweis, dass nur Manganoxydulsalz vorhanden und das Permanganat demnach vollständig zu Oxydul reducirt worden war.

Die Bestimmung des Kohlensäureanhydrides ergab bei diesem und allen auf gleiche Weise wiederholten Versuchen stets genau 3 Aeq.  $\text{CO}^2$ .

Oxalsäure liess sich weder bei den auf dem Wasserbade noch bei den ohne Zuführung äusserer Wärme angestellten Versuchen nachweisen, dagegen enthielt die Flüssigkeit stets Ameisensäure. Zucker war in allen Fällen nach vollständiger Reduction des Permanganates noch in reichlicher Menge nachweisbar. Es wurde deshalb versucht, ob sich durch dieses Oxydationsgemisch, wie Lang-

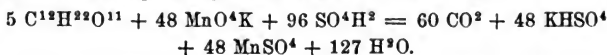
bein angibt, der Zucker vollständig zu Kohlensäureanhydrid und Wasser oxydiren lasse, gleichwie das durch Chromsäure und Schwefelsäure gelungen war.

Versuch.  $C^{12}H^{22}O^{11} + O^{24} (= 5 C^{12}H^{22}O^{11} + 48 MnO^4K)$   
0,342 grm Rohrzucker wurden mit einer Lösung von 1,52 grm Permanganat in 50 cc. Wasser und einem grossen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure im Paraffinbade bis gegen  $120^{\circ} C.$  erhitzt und unter öfterem Nachgiessen von ausgekochtem Wasser 2—3 Stunden auf dieser Temperatur erhalten.

Der Versuch verlief ganz so wie der vorher besprochene mit der Hälfte Permanganat unternommene Versuch. Am Schluss der Einwirkung resultirte eine vollständig farblose Flüssigkeit. Das sich stürmisch entwickelnde Kohlensäureanhydrid wurde in ein Gemisch von Chlorbaryum und Ammoniak geleitet und als  $BaCO^3$  bestimmt. Aus 0,342 grm Zucker ( $= \frac{1}{1000} C^{12}H^{22}O^{11}$ ) wurden erhalten:

- a) 2,324 grm  $BaCO^3$ , entsprechend 11,80 Aeq.  $CO^2$  auf 1 Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$ ;
- b) 2,334 grm  $BaCO^3$ , entsprechend 11,85 Aeq.  $CO^2$  auf 1 Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$ .

Man darf also wohl annehmen, dass 1 Aeq.  $C^{12}H^{22}O^{11}$  bei dieser Oxydation 12 Aeq.  $CO^2$  geliefert habe nach der Formel:



Die besprochenen Versuche liefern also den Beweis, dass auch bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Rohrzucker ebenso wie durch Chromsäure Kohlensäureanhydrid, Oxalsäure und Ameisensäure entstehen. Wie schon erwähnt, entsteht Oxalsäure jedoch nur, wenn das Permanganat in sehr verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einwirkt. Wird die oxydirende Wirkung des Permanganates durch Schwefelsäure erhöht, so bildet sich nur Kohlensäureanhydrid und Ameisensäure, und wenn eine genügende Menge von Permanganat vorhanden ist, so gelingt es, den Zucker vollständig zu Kohlensäureanhydrid und Wasser zu oxydiren.

## B. Monatsbericht.

---

**Papayotinum.** — E. Geissler hat neuerdings wieder zwei, aus sehr renommirten Fabriken herstammende, Sorten Papayotin auf die Verdauungsfähigkeit geprüft und gefunden, dass dieselben zwar eine etwas grössere Wirkung hatten als die früher untersuchten (vergl. Archiv Band 219, Seite 443), dass sie aber trotzdem die Wirkung des Pepsins noch lange nicht erreichen. Es ist üblich geworden, den Werth des Pepsins dahin zu normiren, dass 0,1 g. desselben in 150 g. Wasser und 2,6 g. Salzsäure gelöst 10 g. gekochtes und in linsengrosse Stücke geschnittenes Eiweiss innerhalb 4 bis 6 Stunden bei 40° C. zu einer schwach opalisirenden Flüssigkeit lösen muss. Pepsin soll also mindestens das Hundertfache seines Gewichts von gekochtem Eiweiss lösen. Papayotin bleibt weiter hinter dieser Forderung zurück; unter den günstigsten Verhältnissen geprüft, (in einer weniger verdünnten Flüssigkeit, bei länger andauernder Digestion u. s. w.), vermochte das Papayotin nicht mehr als das 28½fache an Eiweiss zu lösen, in gewöhnlicher Weise behandelt, löste es nicht mehr als das 13—16fache. — Papayotin ist zur Zeit nur eine Merkwürdigkeit, praktischen Werth für die Medicin hat es noch nicht und wird es, seiner unsicheren Darstellungsweise wegen, wohl auch kaum erhalten. (*Pharm. Centralk.* 1882. No. 16.) G. H.

**Ueber Petersburger Rhabarber.** — Der bekannte russische Forschungsreisende Przewalski brachte von seiner ersten Reise nach Asien Samen von ächtem Rhabarber mit. Die Samen stammten von *Rheum palmatum* und *Rh. officinale* her und waren in der chinesischen Provinz Kan-su gesammelt. Der Rhabarber gedeiht dort vortrefflich in einer Höhe von 8000 Fuss, ohne jede besondere Pflege.

Weil Boden und Klima der genannten Standorte sehr nahe dem Boden und Klima von St. Petersburg entsprechen, so machte man den Versuch, den mitgebrachten Samen hier anzupflanzen. Die Pflanzen entwickelten sich auch ausgezeichnet und trieben grosse Wurzeln. Muster der letzteren, zum Theil sechsjährige,



erhielt F. Beilstein in St. Petersburg, um dieselben auf den Gehalt an wirksamen Bestandtheilen zu untersuchen. Es waren Wurzeln von

- 1) Rheum officinale,
- 2) Rheum palmatum, auf sandigem Moorboden gewachsen, und
- 3) Rheum palmatum, auf Lehm Boden gewachsen.

Verf. nahm bei seinen Versuchen nur auf Chrysophansäure und Emodin Rücksicht. Die entschälten, getrockneten und gepulverten Wurzeln wurden mit Benzol erschöpft, die Benzolauszüge abdestillirt und der Rückstand mit Sodalösung gekocht. Nach dem Erkalten wurde filtrirt und befand sich nun die Chrysophansäure im Niederschlage, das Emodin in der Sodalösung, aus welcher es durch Ansäuern ausgefällt wurde. Die Chrysophansäure wurde zunächst aus Alkohol und dann wiederholt aus Essigsäure (von etwa 70 Proc.) umkrystallisirt, bis beim Lösen kein schwarzes Pulver mehr zurückblieb. Einer gleichen Reinigung wurde das Emodin unterzogen.

Die höchste Ausbeute an wirksamen Bestandtheilen lieferte No. 2. 100 Thle. der entschälten und getrockneten Wurzel gaben über 1 Thl. eines rohen Gemenges, das zu  $\frac{1}{4}$  aus Emodin und zu  $\frac{3}{4}$  aus Chrysophansäure bestand. No. 3 gab nur  $\frac{1}{2}$  Proc. Rohausbeute aus Chrysophansäure bestehend, mit einer höchst geringen Menge Emodin. Auch No. 1 gab nur  $\frac{1}{2}$  Proc. Totalausbeute aus Chrysophansäure bestehend, mit einer nur zweifelhaften Spur von Emodin.

Chrysophansäure und Emodin wurden mit den für diese Verbindungen charakteristischen Eigenschaften erhalten. Die Elementaranalyse der Chrysophansäure bestätigte vollkommen das Vorliegen dieser Substanz.

Der einst bedeutende russisch-chinesische Handel mit Rhabarber ist erloschen, Russland selbst bezieht jetzt den Rhabarber aus England. Da, wie aus den vorstehenden Untersuchungen hervorgeht, der in St. Petersburg gezogene Rhabarber einen so bedeutenden Gehalt an wirksamen Bestandtheilen nachweist, so erscheint es im höchsten Grade angezeigt, mit der Kultur desselben, besonders des Rheum palmatum, weitere Versuche und hiermit den ächten Rhabarber zu einer europäischen Droge zu machen. (*Pharm. Zeitschr. f. Russl., 1882. No. 16.*) G. H.

**Untersuchung von Chocolate.** — In der Bad. Gewerbezeitung berichtet E. Herbst über die von ihm in der Versuchsanstalt zu Karlsruhe ausgeführten Prüfungen von etwa 40 verschiedenen Sorten Chocoladen. Es wurde gleichmässig bei allen Chocoladen der Gehalt an Wasser, Fett, Zucker, entfetteter Cacaomasse und der Aschengehalt bestimmt, ferner das Fett besonders

auf seine Reinheit geprüft und weiter eine mikroskopische Untersuchung der Chocoladen vorgenommen.

Die Bestimmung des Wassers geschieht durch Austrocknen einer abgewogenen Menge Chocolate, der man zur Auflockerung das doppelte Gewicht trocknen Sandes zusetzen kann, bei 60 bis 80° C.

Das Fett wird mit Aether extrahirt und nachdem es bei 100° C. getrocknet worden ist, auf seinen Schmelzpunkt und auf seine Löslichkeit in Aether geprüft. Reines Cacaofett schmilzt nach des Verf. Bestimmungen in Capillarröhren ziemlich constant bei 21° C., nicht, wie man meistens angegeben findet, bei 27 bis 31° C.; da die Talgarten erst bei 34—37° schmelzen, so ist ein einigermaassen erheblicher Talgzusatz bei der Schmelzpunktbestimmung leicht zu erkennen. Reines Cacaofett löst sich ferner vollkommen klar und leicht in zwei Theilen Aether, Anwesenheit von Talg macht die Lösung weisslich trübe und wenn viel davon vorhanden, entsteht ein weisser Brei. Nicht sicher nachzuweisen ist dagegen der kleine Zusatz (bis höchstens 4 %) von Sesamöl, den die Fabrikanten zu machen pflegen, um der Chocolate, namentlich auf dem Bruche, ein glatteres schöneres Aussehen zu geben. Verf. ist geneigt, diese so geringe Beigabe eines fremden Fettes nicht als Fälschung, sondern als einen mit den Gewürzen etwa gleichzustellenden Zusatz anzusehen, um so mehr, als ein grösserer Zusatz von Sesamöl sich nicht machen lässt, ohne dass dies schon äusserlich wahrzunehmen sein würde, ein pecuniärer Vortheil dabei also kaum herauskommt.

Die Bestimmung des Zuckers geschieht in der, in der eben geschilderten Weise vom Fett befreiten Chocolate. Man kocht dieselbe so lange mit 50procentigem Weingeist aus, als derselbe noch gefärbt wird, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne, behandelt die trockne Masse mit kaltem Wasser, wobei sich nur der Zucker löst, dampft wieder ein, trocknet bei 100° C. in einem trocknen Leuchtgasstrom und wägt.

Die vom Fett und Zucker befreite Masse wird ebenfalls getrocknet und gewogen und es müssen nun Wasser, Fett, Zucker und Rückstand sich zu 100 Gewichtstheilen ergänzen. Da reine Cacaomasse im Durchschnitt 50 % Fett enthält, so muss, wenn die Chocolate rein und normal ist, der Fettgehalt nahezu gleich dem halben Gewicht von Chocolate minus Zuckergehalt sein. Eine Chocolate z. B. aus 63 % Zucker und 37 % Cacaomasse würde normal etwa folgendes Resultat geben:

Feuchtigkeit . . .	2 %.
Fett . . . . .	17 -
Zucker . . . . .	63 -
Rückstand . . . .	18 -
	<hr/>
	100 %.

Enthielte diese Chocolate wesentlich mehr oder wesentlich weniger Fett, als  $\frac{100-63}{2}$  Procent, so würde der Verdacht einer Fälschung nahe liegen und man würde das extrahirte Fett besonders scharf zu prüfen haben.

Der Rückstand wird verascht, die Asche soll nicht über 2 % betragen; mineralische Zusätze (Ocker, Bolus, Schwerspath) würden in derselben leicht nachzuweisen sein.

Die mikroskopische Prüfung endlich giebt sehr exact Aufschluss über etwaige organische Cacaosurrogate, wie Mehl, Sago, Cichorien, Eicheln u. dergl.

Verf. wünscht schliesslich, den Begriff „Chocolate“ gesetzlich in folgender Fassung definirt zu sehen: „Als Chocolate ist zu betrachten ein Gemisch aus nahezu gleichen Theilen Zucker und enthülster gemahlener Cacaomasse unter Zusatz erlaubter Gewürze, jedoch unter Ausschluss aller fremden Fette. Ein Zusatz von Mehl ist nur dann gestattet, wenn derselbe unter Angabe der Mehlarart auf der Etiketle in die Augen springend vermerkt ist.“ Des kleinen Zusatzes von Sesamöl zur Chocolate wurde schon oben Erwähnung gethan. (*Durch Ind. Blatt. 1882. No. 16.*)

G. H.

**Specifisches Gewicht von Wachs, Ceresin etc.** — Die Verfälschungen des Wachses bestehen zur Zeit in der Hauptsache aus einem Zusatz von gelbem Ceresin zu gelbem und von weissem Ceresin zu weissem Wachs, während früher das Wachs zumeist mit Talg, Paraffin, Colophon u. dergl. verfälscht wurde. Das specifische Gewicht des Wachses ist ein so viel höheres, als das des Ceresins, dass durch Bestimmung des spec. Gew. der Waare (Schwimmprobe nach Hager, auch von der neuen Pharmacopöe acceptirt) der nächste Anhaltspunkt zur Feststellung stattgehabter Zusätze gewonnen werden kann. E. Dieterich hat eine Reihe Gewichtsbestimmungen von Wachs, Ceresin, Paraffin, Talg und ähnlicher Stoffe, wie auch von Mischungen von Wachs und Ceresin ausgeführt und fand:

	Spec. Gew.
Cera alba . . . . .	0,973
- flava . . . . .	0,963—964
- Japonica . . . . .	0,975
Ceresin, weiss . . . . .	0,918
- halbweiss . . . . .	0,920
- gelb . . . . .	0,922
Ozokerit, ganz roh . . . . .	0,952
Cetaceum . . . . .	0,960
Colophonium Americ. . . . .	1,108
- Gallicum . . . . .	1,104—105

	Spec. Gew.
Oleum Cacao filtratum .	0,980—981
Paraffin, mittelhart . .	0,913—914
Resina Pini depurata .	1,045
Sebum bovinum . . .	0,952—953
- ovillum . . .	0,961
Stearin Ia. . . . .	0,971—972.

## Mischungen:

## a) Gelbes Wachs.

Gelbes Wachs von	Gelbes Ceresin von	Spec. Gewicht der Mischung.
0,963 spec. Gew.	0,922 spec. Gew.	
80 Theile	20 Theile	0,957—958
60 -	40 -	0,950
40 -	60 -	0,937
20 -	80 -	0,931

## b) Weisses Wachs.

Weisses Wachs von	Weisses Ceresin von	Spec. Gewicht der Mischung.
0,973 spec. Gew.	0,918 spec. Gew.	
80 Theile	20 Theile	0,962
60 -	40 -	0,951
40 -	60 -	0,938
20 -	80 -	0,932

Neuerer Zeit kommt auch viel egyptisches Wachs in den Handel; dasselbe wiegt selten unter 0,965, ist sehr dunkel von Farbe und hat nicht den angenehmen Wachsgeruch der deutschen Waare. (*Geschäfts-Ber. v. E. Dieterich, 1882.*) G. H.

**Neues Reagens auf salpetrige Säure.** — Lässt man salpetrige Säure auf eine Lösung von Rosanilin oder Fuchsin einwirken, so treten bekanntlich ganz charakteristische Farbenerscheinungen auf. Nach A. Jorissen kann man diese Reaction zum Nachweis der salpetrigen Säure benutzen.

Löst man 0,01 g. Fuchsin in 100 C. C. Eisessig (die Auflösung in Eisessig giebt eine bessere Reaction als die in Alkohol) bringt 2 C. C. dieser Lösung in ein kleines Porzellanschälchen und fügt eine Spur salpetrigsaures Kali zu, so wird die Flüssigkeit erst violett, dann blau, dann grün und schliesslich rothgelb. Salpetersaure Salze sind ohne Einwirkung. Mineralsäuren verwandeln die Fuchsinfarbe wohl auch in gelb, aber durch Wasserzusatz kann die charakteristische rothe Fuchsinfarbe in einer so entfärbten Flüssigkeit wieder hervorgerufen werden, was, wenn die Farbenveränderung durch salpetrige Säure hervorgerufen worden war, nicht möglich ist.

Handelt es sich um den Nachweis eines salpetrigsauren Salzes in einer Flüssigkeit, so wird dieselbe stark concentrirt oder besser zur Trockne verdampft. Nach dem Abkühlen fügt man eine geeignete Menge des Reagens zu; bei Anwesenheit eines Nitrites treten dann die beschriebenen charakteristischen Farbenercheinungen auf. Das Eindampfen zur Trockne hat den Zweck, die Empfindlichkeit der Reaction zu steigern. Die Reaction gelingt nämlich um so besser, je concentrirter die angewandte Essigsäure ist.

Will man auf sehr geringe Spuren salpetrigsaurer Salze prüfen, so kann man natürlich die Menge des in dem Eisessig gelösten Fuchsins entsprechend verringern, indem man z. B. einen Cubikcentimeter der oben erwähnten Lösung mit 9 C. C. Eisessig versetzt.

Der folgende Versuch zeigt, dass man sich des neuen Reagens auch zum Nachweis der salpetrigen Säure in natürlichen Gewässern bei der von R. Fresenius angegebenen Methode der Destillation mit Essigsäure bedienen kann.

1 C. C. einer Lösung von 0,5 g. salpetrigsauren Kalis in 1 Lit. Wasser wurde zu 100 C. C. Wasser gefügt. Diese Flüssigkeit, welche also 0,0005 g. des Nitrits enthielt, wurde mit Essigsäure versetzt und in eine kleine Retorte gebracht, welche mit einer Vorlage verbunden war, in der sich eine Mischung von 9 C. C. Eisessig und 1 C. C. des oben genannten Reagens (eine Lösung von 0,01 g. Fuchsin in 100 C. C. Eisessig) befand. Einige Tropfen des Destillates genügten, um in der Vorlage den beschriebenen Farbenwechsel hervorzubringen. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* XXI. 2.)

G. H.

**Das Jodoform in der Zahnheilkunde.** — Schaff empfiehlt das Jodoform wegen seiner leicht ätzenden Wirkung als schmerzstillendes Mittel zur Application auf freiliegende Zahnnerven. Der Umstand, dass das ein-, eventuell mehrmalige Aetzen mit Jodoform keine Reizung, geschweige Entzündung des Periostes und keine Schorfbildung erzeugt, sowie die gleichzeitige Wirkung des Jodoforms als wundreinigendes und desinficirendes Heilmittel, machen dasselbe zur Verwendung als Causticum, besonders vor der Einlage einer provisorischen Füllung der blossgelegten, noch nicht gangränösen Pulpa selbst geeignet. Verf. verwendet folgende Pasta:

Rp. Jodoformii pulv.  
Kaolinae aa 4,0  
Acidi carbolici 0,5

tere cum Glycerin. q. s. ut f. pasta spissior.; adde Olei menthae piper. gutt. X.

(*D. Med. Ztg. durch Pharm. Centralh.*)

G. H.

**Zur Aschenbestimmung.** — In dem vorigen Hefte des Archivs wurde von der Beobachtung E. Johanson's Mittheilung gemacht, dass die Verbrennung der Kohle sehr beschleunigt werden könne, wenn man den Tiegel abwechselnd glühe und wieder abkühlen lasse. Das beschleunigte Verbrennen erklärt sich aus dem Zutritt des Sauerstoffs aus der Luft in die Poren der Kohle. Dr. F. M. (Pharm. Centralh. 1882, No. 17) geht insofern noch rationeller vor, als er auf den im Tiegel verkohlten Rückstand direct Sauerstoff leitet. Man erhitzt zunächst den Tiegel bis zum schwachen Glühen und leitet dann Sauerstoff, den man aus chlorsaurem Kali und Braunstein oder sonst wie entwickelt, durch den durchbohrten Deckel in den Tiegel. Es beginnt sofort ein heftiges Erglühen und schon nach wenigen Minuten ist die Asche so weiss gebrannt, dass sie nach dem Abkühlen unter dem Exsiccator gewogen werden kann. G. H.

**Ueber ein practisches Desinfectionsverfahren mit Bromdampf und dessen sporentödtende Wirkung.** — Von der Erwägung ausgehend, dass die bisher gangbaren Methoden der Luftdesinfection, besonders soweit sie sich um die Entwicklung von Chlorgasen oder schwefligsauren Dämpfen drehen, technisch sehr unvollkommen und auch neuerdings hinsichtlich ihrer Wirksamkeit sehr angezweifelt sind, unternahm es A. Wernich, den Bromdampf nach dieser Richtung hin zu prüfen. Jedoch erschien ihm hierzu die seither angewandte Methode der Entwicklung der Dämpfe aus Bromwasser wenig empfehlenswerth, denn nicht nur unergiebig erweist sich dieselbe, sondern „man erhält auch den Eindruck, dass gerade die Dazwischenschiebung des Wassers geeignet sein dürfte, die vom Brom zu erwartenden Effecte wesentlich zu verringern.“

Sonach wurde ein Verfahren nach Dr. A. Frank adoptirt: Stücke oder Stangen von (nach besonderem Verfahren) geformter Kieselguhr werden in bestimmtem Verhältniss — das bis zu 7 Brom auf 1 Volum Kieselguhr gesteigert werden kann — mit Brom imprägnirt. In einer geschlossenen Flasche in diesem Zustande leicht aufzubewahren, lässt die Kieselguhr bei Luftzutritt das Brom successive los, das nun in sichtbaren schweren Dämpfen niedersinkt und sich von einem hohen Punkte aus langsam im Luftraume vertheilt.

Zum Beweise, dass diese Bromdämpfe (welche übrigens den damit manipulirenden Personen kaum lästig fallen [?]), eine Einwirkung auf niedrigere Organismen, resp. pathogene Spaltpilze ausüben, wurden 4 Depots milzbrandhaltiger Seidenfäden in einem geeigneten Zimmerraum ausgelegt und 6 Stunden unter der Brom-einwirkung belassen. W. versuchte den etwaigen Effect der letzteren zuerst durch das Verhalten beeinflusster und nicht beein-

flusster Milzbrandfädchen in Nährgelatinen zu entscheiden, erklärt sich jedoch mit diesem Kriterium nicht vollständig zufrieden. Denn in eiweisshaltigen und nicht vollkommen sterilisirbaren Nährgelatinen findet man — wie auch Koch zugegeben hat — immer gewisse mikroskopische Gelatinebewohner, deren mögliche Abstammung von der Einsaat ebenso wenig ganz ausgeschlossen werden kann, wie die Möglichkeit, dass dieselben sich im Thierkörper wieder zu specifisch schädlichen Formen entwickeln können.

Aus diesem Grunde war die Beeinflussung der ursprünglichen Milzbrandfäden durch Versuche an Thieren (Mäusen) zu prüfen, und hierbei ergab sich, dass — bei Sicherstellung der äusserst tödtlichen Effecte unbeeinflusster Milzbrandfädchen und der Indifferenz einfacher Fadenstückchen — an den eingeeimpften Fädchen, die von der Bromdampfquelle am entferntesten deponirt worden waren, zwar noch 75 Proc., an denen aber, die ihr näher placirt gewesen waren, nur 25, resp. 0 Proc. Mäuse starben.

Hieraus glaubt W. schliessen zu sollen, dass man mehrere Bromdampfquellen nach der beschriebenen Methode in den zu desinficirenden Räumen aufstellen müsse und berechnet, „dass man den Luftcubus eines Raumes bis zur Unschädlichmachung darin befindlichen sporenhaltigen Materials desinficiren kann, wenn man auf jeden Cubikmeter 4 g. Brom aus dem Kieselguhr zur Verdampfung bringt.“ (*D. med. Wochenschr. durch Pharm. Centralh.*)

G. H.

**Die Nessler'sche Flüssigkeit** hat sich als Mittel gegen Blattläuse, Sauerwürmer, überhaupt zur Vertilgung aller schädlichen Pflanzenschmarotzer sehr bewährt. Man bereitet dieselbe in folgender Weise:

„40 g. Schmierseife, 60 g. Tabaksextract (oder ein Aufguss von 30 g. Tabak oder Tabaksstaub), 50 g. Fuselöl und 2 Deciliter Weingeist, das Ganze wird mit Regen- oder Flusswasser auf ein Liter verdünnt. Die Schmierseife wird an die innere Wand des Gefässes gestrichen, dieses mit Wasser gefüllt und stehen gelassen. Die Seife löst sich so sehr leicht, weil die gelösten Theile sich immer nach unten senken. Diese Lösung wird dann mit den übrigen Stoffen gemischt und mit Wasser auf 1 Liter verdünnt.“

Die Flüssigkeit bringt man nach vorherigem tüchtigen Aufschütteln in einen sogen. Nähmaschinen-Oeler und betropft damit alle befallenen Pflanzentheile. Die Läuse sterben sofort ab und werden sämmtlich getödtet, da sich die Flüssigkeit ähnlich wie Petroleum schnell und gleichmässig ausbreitet und so den Schlupfwinkel des Insektes oder dessen gehäufte Ansammlung, so wie den ganzen Körper eines jeden Individuums durchdringt und dieses tödtet, ohne zugleich den zarten Pflanzentheilen selbst irgendwie zu schaden. (*Gemeinn. Wochenschr. f. Unterfr. u. Aschaff., 1882.*)

G. H.

**Flammenschutzmittel.** — Dr. P. Rabe berichtet in den „Industrie-Blätt.“ über einige neuere Versuche zur Imprägnirung von Geweben und über feuersichere Holzanstriche Folgendes: In Dresden hat die chemische Centralstelle mit imprägnirten Geweben experimentirt und ist zu der Ansicht gelangt, dass schwefelsaures Ammoniak das geeignetste Flammenschutzmittel sei, namentlich wegen seiner grossen Wohlfeilheit. Allerdings zersetzt sich das Salz im Laufe der Zeit, doch scheint diese Zersetzung sehr langsam vor sich zu gehen, da ein von Prof. Fleck vor 13 Jahren imprägnirtes Gewebe sich bei einem kürzlich angestellten Versuch noch als schwerverbrennlich erwies. Die mit neuerdings imprägnirten Gazestoffen, Theater-Soffiten, Holzstücken etc. angestellten Proben sollen allgemein befriedigt haben.

Prof. E. von Sommaruga empfiehlt als beste und billigste Mittel das phosphorsaure und das borsäure Ammoniak. Diese Salze, von denen das erstere bereits von Versmann und Oppenheim in Anwendung gebracht ist, sind luftbeständig und weder zerfliesslich noch dem Verwittern ausgesetzt. Beim Erhitzen liefern sie als flüchtige Producte Wasser und Ammoniak, welches letztere wesentlich zum Löschen der Flamme beiträgt, und als Rückstand Phosphorsäure resp. Borsäure, welche wegen ihres geringen Wärmeleitungsvermögens das Fortschreiten der Erhitzung hindern.

Gleichmar-Rudolstadt wendet folgende Mischung zum Imprägniren an: 40 g. Salmiak, 10 g. Borax, 5 g. Kochsalz werden in 300 g. heissem Wasser gelöst, die Gewebe weicht man eine Stunde lang in dieser kochend heissen Flüssigkeit ein, drückt sie ein wenig aus und hängt sie zum Trocknen auf. Zum Imprägniren weisser Ballkleider kocht man 30 g. Stärke mit  $\frac{1}{2}$  Lit. Wasser und rührt eine Lösung von 60 g. Salmiak, 15 g. Borax und 8 g. Kochsalz in 500 g. heissem Wasser hinein. Hierauf verfährt man wie oben.

Nach einem Vortrage, den P. Lohmann vor Kurzem in der Berliner polytechnischen Gesellschaft hielt, besteht das von der chemischen Garderoben-Reinigungsanstalt von Judlin in Berlin benutzte Mittel aus phosphorsaurem Ammoniak-Magnesia und schwefelsaurem Ammonium. Die mit demselben erzielten guten Resultate sind wesentlich dem letzteren Salze zuzuschreiben. Unter der Bezeichnung „Antipyrogen“ wird in letzter Zeit eine vom Ingenieur Kühlewein angeblich erfundene Mischung, bestehend aus schwefelsaurem Ammonium, Borax und freier Borsäure mit vieler Reclame angepriesen. Die Wirkung der Mischung ist eine gute, aber sie ist nicht neu.

Von Prof. B. Hoff in Jaroslau sind die vanadinsauren Salze in Vorschlag gebracht worden. Dieselben sollen bessere Dienste leisten als Alaun oder Borax, weil sie weder die Farbe der Gewebe



beeinträchtigen (dies thun die wolframsauren Salze bekanntlich auch nicht), noch auch weisse Krusten auf der Oberfläche derselben bilden, wie dies Versuche schon zur Zeit Napoleons III. darge-  
gethan haben. Obwohl die vanadinsauren Salze in letzter Zeit erheblich billiger geworden sind und auch bereits Eingang in die Färberei gefunden haben, dürften sie gleichwohl für den genannten Zweck zu kostbar sein.

Zum Schluss erwähnt Verf. noch der Versuche, welche nach „Reclam's Gesundheit“ C. D. Magirus in Ulm über den Werth verschiedener feuersicherer Holzanstriche bereits vor 20 Jahren angestellt hat. Bei einer Reihe dieser Versuche wurden Holzstücke von gleicher Form und gleichem Gewicht 10 Minuten lang auf ein sehr heftig brennendes Feuer gelegt und hierauf der erlittene Gewichtsverlust bestimmt. Der letztere betrug bei gewöhnlichem Holz 17 Proc., bei einem Anstrich aus Kalk und Wasserglas 14 Proc., ebensoviel bei einem Anstrich mit Cement ohne Zusatz, bei Cement mit etwas Pottasche oder Soda 12 Proc., bei Anstrich mit Soda oder Glaubersalz oder Wasserglas mit Ocker je 11 Proc., bei fünf-  
fachem Wasserglasanstrich 10 Proc., bei einer Mischung von Soda und Pottasche 9 Proc. und bei reiner Pottasche 8 Proc. Hiernach würde also Pottasche einen relativ sehr wirksamen Anstrich gewähren. (*Industrie-Bl.*, 1882. No. 16.) G. H.

**Um eine Vermengung von Roggenmehl mit Weizenmehl zu erkennen,** empfiehlt Wittmack, den dem Mehle beige-  
mengten Gewobselementen grössere Aufmerksamkeit zuzuwenden, da beide Samen darin nicht unbedeutend differiren und stellt folgende Zahlen auf:

	bei Weizen,	bei Roggen.
a) Die Dicke der Fruchtschale beträgt im Durchschnitt .	43—50 Mkm.	31—40 Mkm.
b) Die Epidermiszellen der Fruchtschale sind lang .	116—160 -	136—400 -
sind breit	20—28 -	26—32 -
ihre Wandung im Durch-		
schnitt dick . . . . .	5,8—6,0 -	4,3—5,8 -
Die poröse Tüpfelung ist	sehr dicht	weniger dicht.
c) Die unter der Epidermis-		
schicht liegenden Querzellen der Fruchtschale sind lang	114—192 -	72—90 -
sind breit	14—17 -	11—14 -
ihre Wandung dick . . .	5,8—8,7 -	3,3—5,0 -
Tüpfelung . . . . .	sehr dicht und sehr deutlich.	weniger dicht oft undeutlich.

	bei Weizen,	bei Roggen.
d) Die Kleberzellen haben einen längeren Durchmesser von	56—72 Mkm.	40—64 Mkm.
einen kürzeren Durchm. von	32—40 -	24—40 -
Die nahezu isodiametrischen Kleberzellen, die die Mehrzahl bilden, haben einen Durchmesser von . . . .	40—48 -	32—36 -
e) Stärkekörner . . . . .	28—35 -	42—52 -

So werthvolle Anhaltspunkte bei der Beurtheilung eines verdächtigen Mehles nun auch die eben angeführten Daten geben können, so ist doch nicht zu übersehen, dass bei unsern sehr vollkommenen Mahlvorrichtungen die Samenschale meist so vollständig entfernt wird, dass die Auffindung befriedigender Objekte oft mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist. Wittmack war deshalb bemüht, weitere Unterschiede aufzufinden und schreibt vor, auf die Haare, die die Spitze der Samen schopfartig bedecken, ganz besonders zu achten, da sich wenigstens Bruchstücke von ihnen in jedem Mehl finden. Abgesehen von der Länge und der Dicke der Haare, die bei beiden Samen nicht unerheblich differiren, ist es besonders die Dicke der Wandung und ihr Verhältniss zum Lumen des Haares, die so bedeutende Unterschiede bieten, dass man auch beim kleinsten Bruchstück nicht zweifelhaft ist, ob es vom Roggen oder Weizen stammt.

	bei Weizen,	bei Roggen.
Die Dicke der Wand des Haares beträgt durchschnittlich . . . . .	7 Mkm.	3—4 Mkm.
Das Lumen ist weit . . . . .	1,4—2,0 -	7,0 -
selten bis . . . . .	5,0 -	

Behufs leichteren Auffindens der Gewebselemente empfiehlt es sich, das Mehl entweder auf dem Objectträger zu verkleistern, oder etwas Kali- resp. Natronlauge zuzusetzen, um die Stärke zu zerstören.

(Ref. hatte Gelegenheit, diese Methode bei einem ihm gerade zur Untersuchung vorliegenden Mehle sofort in Anwendung zu bringen und kann versichern, dass sie treffliche Resultate lieferte.) (*Verh. d. botan. Ver. d. Prov. Brandeburg 1882. p. 4.*) Hch.

**Ueber ein Milchferment**, vermittelt dessen die Bewohner des Kaukasus sich durch Gährung ein Getränk: „Kephir“ aus Kuhmilch bereiten, das ihnen nicht nur als Nahrungsmittel, sondern auch als Arznei dient, berichtet E. Kern. — Es besteht aus weissen Klümpchen von 1 Mm. — 5 Ctm. Die mikroskopische Untersuchung wies Hefezellen: *Saccharomyces cerevisiae* Meyen:

und Bakterien nach. Die letzteren befinden sich im Zoogloeazustande, die einzelnen Zellen 8 C.C. lang, 0,8 C.C. breit, jede mit einer fadenförmigen Geissel versehen. Die Zellen wachsen unter Umständen in Leptothrixfäden aus und bilden in jeder Zelle 2 Sporen (auf Grund dieser Eigenthümlichkeit nennt sie Verf. *Dispora caucasica*.) Bei der Keimung wächst das Endosporium zu einem langen cylindrischen Schlauch aus, der sich in vegetative Zellen theilt. (*Botan. Zeitung* 1882. No. 16.) *Hch.*

**Das wirksame Princip von *Adonis vernalis*.** — Ueber die Wirkung von *Adonis vernalis* bei Herzkrankheiten lagen bis zum Jahre 1880 nur geringe Erfahrungen vor. In diesem Jahre wurde dieselbe von Bebnow in physiologischer und klinischer Beziehung untersucht und als in ihrer Wirkung der *Digitalis* gleichstehend erkannt. Das wirksame Princip derselben ist das Glycosid Adonidin. Dr. Vincenzo Cervello (*Archivio per le scienze mediche*). Vol. V. No. 9 stellt es auf folgende Weise dar:

Die alkoholische Macerationsflüssigkeit der zerkleinerten Pflanze wird mit basischem Bleiacetat gefällt, das Filtrat eingedickt und durch Zusatz von Tannin und einigen Tropfen Ammoniak das Adonidin gebunden. Das durch Waschen mit Wasser gereinigte gerbsaure Adonidin wird durch Zinkoxyd und Alkohol zerlegt und so das unreine Adonidin gewonnen. Letzteres wird dann durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aether-Alkohol rein erhalten. Es stellt ein farb- und geruchloses, äusserst bitter schmeckendes Präparat dar, welches sich gut in Alkohol, wenig in Aether und Wasser löst. — Die physiologische Wirkung ist in viel kleinerer Dosis analog jener der Digitalisalkaloide. — Von Organfunctionen werden besonders alterirt die des Herzens und der quergestreiften Musculatur. Man sieht bei Fröschen nach Einbringen von 0,15 Millig. Adonidin in die Lymphsäcke Verminderung und Arrhythmie der Herzpulsationen und schliesslich Herzstillstand eintreten. — Die quergestreifte Musculatur verliert, wie Verf. mittelst des von Rosenthal für diesen Zweck angegebenen Apparates gleichfalls an Fröschen constatirte, etwa die Hälfte von Arbeitsfähigkeit. Der Blutdruck steigt bei Kaninchen und Hunden unter der Einwirkung in analoger Weise wie bei den Digitalisglycosiden an. Verf. glaubt, dass die *Adonis vernalis* und das Adonidin eine ausgedehnte Anwendung in der Therapie verdient, um so mehr, da es cumulative Wirkung der *Digitalis* nicht habe. (*D. Med. Zeit.*) *P.*

**Den Parasit der Malaria** hat Richard neuerdings bei an Sumpffieber Erkrankten im Hospitale zu Philippeville genau beobachtet. Dieser Microb, welchen Laveran *Oscillaria malariae* nennt, hat sich als specielle Heimath die rothen Blutkügelchen ausersehen,

in denen er sich entwickelt, wie der Kornwurm in einer Linse. Untersucht man das Blut eines Sumpffieberkranken, so findet man unter den Blutkugeln welche, die auf ihrem Umfange einen ganz kleinen hellen vollkommen runden Fleck haben, im übrigen jedoch ganz das Ansehen und die Elasticität von normalen rothen Blutkugeln behalten haben. Neben ihnen finden sich andere, in denen die Entwicklung des Microbes weiter vorgeschritten ist; der helle Fleck hat sich vergrößert und ist wie mit einer Fassung von feinen schwarzen Knötchen umgeben; ringsherum bildet Hämaglobin, das leicht an seiner gelbgrünen Farbe zu erkennen ist, einen Ring, welcher sich in dem Maasse verengert, als der Microb selbst an Umfang zunimmt. Es kommt ein Zeitpunkt, an dem nichts übrig geblieben ist, als eine schmale völlig farblose Randzone in der das Hämaglobin gänzlich verschwunden ist und der ganze Körper des Blutkugels auf seine Schale reducirt und von dem Microbe eingenommen ist. Er erscheint als ein kreisförmiger Körper von der Grösse des Blutkörperchens und einen eleganten Ring von schwarzen Knötchen einschliessend.

Der nun völlig entwickelte Microb, der mit einer oder mehreren Verlängerungen versehen ist, welche man so noch nicht sieht, durchbohrt nun das Häutchen, das ihn enthält und entweicht frei in das Blutserum.

Verf. konnte wiederholt diesen Vorgang beobachten. Zuweilen kam es auch vor, dass die beweglichen Fasern allein die Hülle durchbohrten, in welcher der Körper des Microbes eingeschlossen blieb. In dem einen wie in dem anderen Falle sieht man ihn sich regen und lebhaft seine Fasern wie biegsame Ruthen, die man heftig rüttelt, indem man sie am dicken Ende hält, bewegen; sie peitschen die benachbarten Blutkörperchen in ihre Bewegungen; bisweilen kommt es vor, dass ihr äusserstes freies leicht angeschwollenes Ende sich in einer Schlinge des Fasernetzes fängt, dann ist es der Körper des Parasits, der sich hin und her bewegt, indem zu gleicher Zeit die Faser sich mit wachsender Schnelligkeit bewegt, als wenn sie sich zu befreien suchte. Nach Verlauf einer Stunde, öfters kürzer, selten länger hört die Bewegung auf und es bleibt nur noch die Leiche des Parasits übrig. Diese eigenthümlichen Bewegungserscheinungen zeigen sich nur bei wohlausgebildeten Microben, während man bei weniger entwickelten und sehr kleinen niemals Vibrationen beobachtet. Die verendeten Parasiten strecken sich aus, verlieren ihre Gestalt, der Pigment haltende Ring löst sich auf und das Ganze erscheint wie eine graue Masse, welche einige schwarze Knötchen einschliesst. Hierüber haben einige Beobachter (Kelsch) berichtet. Diese so frei gewordenen Pigmentknötchen werden von dem Leukocyt schnell aufgesaugt und wieder in Blut aufgenommen. Verfasser gelang es, im Blute fast aller an einem Sumpffieberanfälle Leidenden die Anwesenheit

des Microbes oft in grosser Zahl nachzuweisen. (*L'Union pharmaceutique. Vol. 23. pag. 115; Comptes rendus.*) C. Kr.

**Blaue und grüne Färbung von Verbandleinwand** untersuchte C. Gessard und gelang es ihm den Ursprung dieser Erscheinung zu erforschen, indem er die Pasteur'sche Kulturmethode anwandte. Nach einer Reihe auf einander folgender Saaten glückte es den Organismus zu isoliren, der sich constant in seiner Gestalt und in seiner physiologischen Reaction der Erzeugung des Pigmentes für die verschiedenen Kulturflüssigkeiten zeigte. Er ist farblos, rund, 1 bis 1,5 Tausendstel Millimeter gross und sehr beweglich. Man kultivirt ihn gut bei 35—38° in neutralem Harn oder einer Abkochung von Karotten. Er entwickelt sich auch in Speichel, Sch weiss, eiweisshaltigen Flüssigkeiten etc.

Die abgesonderte blaue Farbe ist das Pyocyanin von Fordos, das sich durch Säuren röthet und durch Alkalien wieder blau wird. Man entzieht es am leichtesten den Flüssigkeiten durch Schütteln mit Chloroform, Zusetzen von mit Salz- oder Schwefelsäure angesäuertem Wasser, Neutralisiren der rothen, sauren Lösung mit Kaliumcarbonat und erneuertes Behandeln mit Chloroform. Aus der so erhaltenen rein blauen Flüssigkeit gewinnt man durch Abdampfen das Pyocyanin krystallisirt bald als Prismen oder verworrene Nadeln und bald als rechtwinkelige Plättchen. Die wässrige Lösung von Pyocyanin ist neutral und wird durch Sieden nicht verändert.

Pyoxanthose ist ein durch Oxydation von Pyocyanin gebildeter gelber schwer krystallisirender Körper, welcher durch Säuren roth und Alkalien violett wird. Derselbe bildet sich langsam auf den der Luft ausgesetzten blauen Pyocyaninkrystallen; in einigen Minuten erhält man ihn durch Umrühren einer wässrigen stark alkalischen Pyocyaninlösung an der Luft. Hierbei wird die blaue Farbe immer blasser und macht einer violetten Färbung Platz, welche durch die Einwirkung des Alkalis auf die gebildete Pyoxanthose entsteht. Diese basische violette Lösung wird durch Säure neutralisirt und giebt an Chloroform den gelben Farbstoff ab, den man durch Verdampfen sammelt.

Durchstreichender Schwefelwasserstoff, sowie Natriumamalgam vermögen die Farbe der Pyocyaninlösung in grün und dann in gelb umzuwandeln. Der Microb erzeugt dieselbe Einwirkung durch seine Begierde nach Sauerstoff. Pyocyanin verbindet sich mit Salzsäure und mit Schwefelsäure zu Salzen, die in rothen Nadeln krystallisiren. Fordos ist geneigt, das Pyocyanin als eine organische Base zu betrachten, welche Ansicht durch die entsprechenden Reactionen bestätigt wird, welche der Verf. mit Pyocyanin oder seinem Sulfat und Chlorgold, Platinchlorid, Kaliumquecksilberjodid, Gerbsäure, Jodkalium, Phosphormolybdänsäure und Quecksilberchlorid erhielt.

Pyocyanin reagirt demnach wie ein Alkaloid, ausgezeichnet durch seine Farbe, seinen Ursprung durch einen Microb und seine Erzeugung in der Nähe von Wunden. Wie wegen seiner leichten Oxydirbarkeit zu vermuthen war, reducirt es Ferridecyanalkalium, jedoch erfolgt die Einwirkung nicht augenblicklich wie bei Morphinum. Verwendet man eine neutrale Lösung von Pyocyaninsulfat, so herrscht bei Beginn der Reaction deren rothe Farbe in der Mischung von Ferridecyanalkalium und Eisenchlorid vor. Bald erscheint dann eine grüne und später eine blaue Färbung; nach einigen Minuten hat sich dann ein deutlicher Niederschlag von Berliner Blau gebildet und ist derart die Reaction erhalten, welche man als charakteristisch für Ptomaine feststellte. (*L'Union pharmaceutique. Vat. 23. pag. 108. Comptes rendus.*) C. Kr.

**Galactin** gewann A. Muntz, indem er die gepulverten Samenkörner der Luzerne mit Wasser, das ein wenig neutrales Bleiacetat enthielt, behandelte, die erhaltene Flüssigkeit mit einem geringen Ueberschusse Oxalsäure versetzte, welche Blei und Kalk ausfällt und dann der klaren Flüssigkeit das anderthalbfache ihres Volums Alkohol von 92° zusetzte. Die erhaltene weisse Masse wurde ausgepresst, mit stark alkoholhaltigem Wasser ausgewaschen, nochmals in Wasser gelöst und wiederholt mit Alkohol gefällt. So bereitet erscheint das Galactin als weisse durchscheinende Stückchen, die in Wasser aufquellen und sich darin langsam lösen ebenso wie arabisches Gummi. Die Lösung ist zäh und klar; sie wird durch neutrales Bleiacetat nicht gefällt; dies thun jedoch die basischen Acetate; den Verbindungen der Metalle gegenüber verhält sich Galactin ganz wie arabisches Gummi.

Seine Zusammensetzung ist:

	I.	II.	Theorie für $C^6H^{10}O_6$
Kohlenstoff . . . . .	44,45	44,30	44,44
Wasserstoff . . . . .	6,11	6,17	6,17
Sauerstoff pr. Differenz . .	49,44	49,53	49,39.

Das Galactin ist rechtsdrehend, sein Drehungsvermögen bezogen auf die Natronlinie und berechnet nach der Berthelot'schen Formel = 84,6°. Mit Salpetersäure behandelt liefert es viel Schleimsäure. Bei 100° mit verdünnten Mineralsäuren behandelt verwandelt es sich langsam in Zucker und giebt zu Syrupconsistenz eingeeengt glänzende harte Krystalle, während ein unkrystallisirbarer Theil zurückbleibt. Die in kaltem Alkohol wenig löslichen Krystalle lösen sich dagegen in siedendem Alkohol und scheiden sich daraus als Krystallkrusten ab. Ihr Geschmack ist schwach süß; sie sind sehr verschieden von der aus arabischem Gummi durch Behandeln mit verdünnten Säuren erhaltenen Arabinose. Alle ihre Eigenschaften stimmen jedoch mit jenen der Galactose  $\alpha$  von

Fudakowsky überein, die man durch Zerlegen des Milchzuckers erhält. So ist der Schmelzpunkt von aus Milchzucker gewonnener Galactose bei  $161^{\circ}$  genau derselbe, wie ihn der aus Galactin erhaltene Zucker besitzt. Der Schmelzpunkt der Arabinose ist dagegen bei  $143^{\circ}$ . Auch das Drehungsvermögen bei gleichen Temperatur- und Concentrationsbedingungen ist bei beiden dasselbe  $= + 80,8^{\circ}$ . Galactin ist in den vegetabilischen Producten sehr verbreitet; besonders viel enthalten davon die stärkefreien Samen der Leguminosen.

Die Thiere verdauen das Galactin gut, doch gelang es bis jetzt nicht, es durch Einwirkung von Speichel und Pancreassaft in Zucker überzuführen. Die bemerkenswertheste Eigenschaft des Galactins Galactose zu bilden bestimmt den Verf. zu der Ansicht, dass es als ein Theil jenes Materiales zu betrachten ist, aus dem die Weibchen der pflanzenfressenden Thiere die Elemente des Milchzuckers entnehmen, den ihre Organe der Milchbildung absondern. Milchzucker ist wenig reichlich im Pflanzenreiche vorhanden. In einigermaassen beachtenswerther Menge wurde er bis jetzt als solcher nur mit Gewissheit in dem Saft des Sapotillbaumes (*Achras Sápota* L.) von Bouchardat nachgewiesen. Die grosse Verbreitung des Galactins in der Pflanzenwelt zeigt uns, dass die Elemente für den Milchzucker sich darin in reichlicher Menge zur Verfügung der pflanzenfressenden Thiere finden. (*Répertoire de Pharmacie*. Tome 10. pag. 107.) C. Kr.

**Ueber das Erkennen von denaturirtem Alkohol** sagt Cazeneuve, dass wie er bereits früher mittheilte, das Kaliumpermanganat ein gutes Mittel abgibt, um einen denaturirten Alkohol durch das so sehr kräftige Reductionsvermögen des mit dem Holzgeiste ihm zugefügten Acetons zu erkennen. Alkohol von gutem Geschmack, wie er in Apotheken und Liqueurfabriken verwendet wird, reducirt das Kaliumpermanganat sehr langsam; diese Reduction erfolgt sehr rasch, sobald man 1 % Holzgeist (25 % Aceton) zusetzt, wie es von der Regieverwaltung zu geschehen pflegt.

Verf. fand, dass weniger gut schmeckender Alkohol das Permanganat stets langsamer reducirt als denaturirter Alkohol. Angestellte Versuche zeigten ihm, dass Vorlauf von weniger gut schmeckendem Alkohol, vermöge seines grösseren Aldehydgehaltes, ebenfalls rasch reducirt, während bei dem Nachlauf desselben die Reduction so langsam erfolgt, dass bei ihm keine Verwechslung mit denaturirtem Alkohol möglich ist. Die directe Anwendung einer Lösung von Kaliumpermanganat zur Unterscheidung eines denaturirten Alkohols vom Vorlaufe weniger gut schmeckender Alkohole erscheint demnach unthunlich.

Verf. fand, dass durch fractionirte Destillationen dies gut zu erreichen ist. Er destillirte 100 C.C. Alkohol bis zum Belaufe von 80 C.C. und untersuchte jedesmal, wie sich je 10 C.C. des Destillates gegen 1 C.C. einer 0,5 Tausendstel Permanganatlösung verhielten. Es zeigte sich bei diesen Versuchen, dass bei denaturirtem Alkohol alle Portionen des Destillates sofort reducirend wirkten. Wurde dagegen Vorlauf eines Alkohols von weniger gutem Geschmack destillirt, so reducirten die ersten 20 C.C. des Destillates energisch, die folgenden indessen erst nach einer bestimmten Zeit. Dies rührt daher, dass das Aldehyd, welches Alkohol von weniger gutem Geschmack enthält, bei 21° siedet und deshalb in den ersten übergegangenen Proben des Destillates enthalten ist. Der denaturirte Alkohol dagegen enthält Aceton, das bei 58° siedet und mehr oder minder in allen Portionen des Destillates enthalten ist und ihnen sämmtlich deshalb ein kräftiges Reductionsvermögen verleiht. Dagegen reducirten von 6 Portionen, welche von dem Vorlauf eines weniger gut schmeckenden Alkohols erhalten wurden: Probe No. 1 beinahe augenblicklich, No. 2 nach einiger Zeit, No. 3 nach  $\frac{1}{4}$  Minute, No. 4 nach  $\frac{1}{2}$  Minute, No. 5 und 6 nach mehr denn einer Minute.

Verf. schliesst aus seinen Versuchen, dass Kaliumpermanganat rationell angewendet, auf directem Wege oder durch die Producte einer fractionirten Destillation, dem Chemiker werthvolle Anhaltspunkte liefert, um ganz oder theilweise denaturirten Alkohol als solchen erkennen zu können. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 494.*) C. Kr.

**Mit gelbem Anilin gefärbte Nudeln** fand Mercier im Verein mit Dr. Bertherand in Algier fast allgemein im Gebrauche. Die rasche Verbreitung der Anwendung von Chrysanilin statt Saffran zum Färben in den Nudelfabriken erklärt sich leicht aus dem Preisunterschiede, indem das Kilogramm Saffran 140 Francs kostet, während ebensoviel Chrysanilin nur auf 35 — 40 Francs zu stehen kommt und letzteres überdies noch ein sechsmal grösseres Färbevermögen als Saffran besitzt. Mercier fand, dass diese künstliche Färbung sich leicht von jener mit Saffran unterscheiden lässt, indem verdünnte Schwefelsäure echte Saffranfarbe kaum angreift, wogegen sie die Färbung mit gelbem Anilin augenblicklich zerstört.

Verf. untersuchte das bei diesem Färben verwandte Chrysanilin auf Arsen, konnte jedoch davon nichts darin auffinden. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 428. Journ. de méd. et de ch. de l'Algérie.*) C. Kr.

**Von Leberthran** sagt P. Carles, dass beim Vergleichen der eben im Handel vorkommenden reinen hellen Sorten mit jenen



wie wir sie früher zu erhalten pflegten, sich die Frage aufdrängt, ob bei dieser ausserordentlich grossen Verschiedenheit der therapeutische Werth des Thranes nicht verloren hat. Forscht man den Ursachen dieser Unähnlichkeit nach, so findet sich, dass das frühere oft fahrlässige und primitive Verfahren bei der Thran-gewinnung einem sorgfältigeren, beschleunigten und rationelleren weichen musste, dass ein sofortiges reinliches Verarbeiten, ein Vermeiden von freiem Feuer, Benutzen von Dampf und Wasserbad, wo Anwendung von Wärme nicht zu umgehen, sowie das Verbannen von Holztonnen für den Transport und Ersatz derselben durch Gefässe aus verzinnem oder emailirten Metall und Glas genügte, um diese vortheilhafte Veränderung des neuerdings bei uns anlangenden Leberthrans gegen früher herbeizuführen, resp. zu erklären. Dieser wenig gefärbte Thran besitzt bekanntlich einen keineswegs unangenehmen Geruch und Geschmack, an den sich der Magen eben so leicht gewöhnt, wie an den von Sardinen, Anchovis etc.

Auf alle Fälle sind diese neueren, weissen Leberthransorten den früher erhaltenen empyreumatischen, braunen, widerlich schmeckenden vorzuziehen. Ausser wegen ihrer physischen und organoleptischen Eigenschaften werden diese reinen goldgrünen Thrane auch noch deshalb als die besten geschätzt, weil sie vom Magen am leichtesten vertragen werden, weil ihre Säure kaum zu beachten ist und sie keine Schärfe besitzen. Alle Leberthransorten enthalten nur unendlich kleine Mengen von Jod, zweifelhafte Spuren von Brom und so geringe Mengen von Phosphor, dass in keinem dieser Stoffe die Ursache der wiederherstellenden tonischen Wirkung des Leberthrane erblickt werden kann. Das wirksame Princip scheint in seiner Gesamtheit fast ganz aus dem besondern fetten Körper selbst zu bestehen, den man unverändert im reinen Thrane findet. Dieser reine neue Thran ist ein ausserordentlich leicht assimilirbares Mittel, bei dem ein jedes Hinzufügen eines anderen fremden Arzneimittels nur beeinträchtigend auf dessen Verträglichkeit und therapeutische Wirksamkeit einzuwirken vermag. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 413.*) C. Kr.

**Ueber Phosphor und Jod im Leberthran** theilt P. Carles mit, dass in hellem neutralem Thrane sich kein Phosphor fand, dass dagegen saurer dunkelgefärbter Thran Phosphor enthielt, dessen Menge in demselben Verhältnisse grösser gefunden wurde, in dem die betreffende Leberthransorte brauner und saurer war. Zum Nachweis, dass dieser Phosphorgehalt aus dem Gewebe der Fischleber herrührt und nur in saurem Thrane vorkommt, der ihn dem Gewebe der Leber entnimmt, worin er als Calciumphosphat sich findet, digerirte Carles neutralen Thran mit dem entfetteten Gewebe einer Fischleber

und fand, wie zu erwarten war, keinen Phosphor darin. Mit Hülfe eines Zusatzes von Fettsäuren löste derselbe Thran aus dem Gewebe der Leber Phosphor, dessen Menge bei einem weiteren, unter sonst gleichen Bedingungen, mit demselben Thrane angestellten Versuche sich entsprechend erhöhte, indem man den Fettsäurezusatz hierbei vermehrt hatte.

Phosphor ist also in hellem neutralem Thran nicht enthalten und findet sich dagegen in braunem, saurem Thran, weil das im Gewebe der Fischleber enthaltene Phosphat sich in dem fetten Oele im Verhältnisse seiner Säure löst.

Verf. nimmt an, dass das im Leberthran enthaltene Jod auch einen analogen Ursprung hat. In hellem neutralem Thrane fehlt es, findet sich dagegen in braungefärbten Leberthransorten in einem deren Säuregehalt entsprechenden Verhältnisse und stammt aus den im organischen Gewebe der Leber enthaltenen Jodalkalien. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. p. 145.*)  
C. Kr.

**Zur Entdeckung freier Mineralsäuren im Essig** giebt Wharton folgende Methode an: Etwa 30 g. des verdächtigen Essigs werden in einem Glas- oder Porzellangefässe zu einem dicken, mit einem Glasstabe noch leicht rührbaren Syrup eingedampft, bis Handwärme erkalten gelassen und in das Extract einige Centigramm fein gepulvertes chloresäures Kali eingerührt. Ist nur sehr wenig Rückstand vorhanden, so wird dem Chlorat vor dem Einrühren ein kleiner Procentgehalt Zucker zugemischt. Ist mehr als 1 % Schwefelsäure im Extract, so entzündet sich die Masse heftig, viel weniger wird am Erglühen oder am Chlorgeruche erkannt. Etwa vorhandene Salzsäure giebt denselben Geruch aber keine Feuererscheinung.

Nach gründlichem Mischen des Chlorats mit dem Extract mittelst eines Glasstabes wird unter bisweiligem Rühren 1 bis 2 Minuten bis zur Entzündung gewartet, ohne das Gesicht der Masse zu nahe zu bringen. Dann kann zur Entdeckung des Chlorgeruchs geschmolzen werden. Extract von reinem Essig entzündet sich nur bei starkem Erhitzen, während bei Gegenwart von Schwefelsäure die Masse bei mässigem Erwärmen aufflammt. Zur quantitativen Bestimmung der freien Mineralsäure könnte das Chlorgas in eine Lösung von Silbernitrat geleitet und weiter wie bekannt verfahren werden.

Freie Salpetersäure ist nicht so leicht, aber wohl auch an einem chlorähnlichen (Salpetersalzsäure) Geruch zu erkennen. Aber besser ist die Entdeckung durch die Wirkung auf Kupfer in Gestalt von reinem Draht oder Streifchen, die ohne Beihülfe von chloresäurem Kali angewandt werden. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 100 seq.*) R.

**Antiseptische Eau de Cologne** erhält man nach Fairthorne durch Mischen von

Eau de Cologne . . .	240 g.
Chloralhydrat . . .	7 -
Chinin . . . . .	6 Decig.
Reine Carbolsäure . .	18 -
Lavendelöl . . . .	20 Tropfen.

Beim Mischen von Carbolsäure mit Chloral wird der Geruch der erstern fast ganz verdeckt, und die wie oben bereitete Eau de Cologne ist ganz angenehm. Sie kann als Spray oder zum Besprengen von Taschentüchern dienen und ist bei ihrem Gehalte an drei bekannten Antiseptics recht wirksam. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 67.*) R.

**Biegsames Jodoform** bereitet Fowler, indem er es mit Hausenblase und Glycerin vereinigt. Die Hausenblase wird mittelst Dampf in Gallerte verwandelt und so viel Glycerin zugesetzt, dass Consistenz und Geschmeidigkeit vorhanden ist. Die angegebenen Verhältnisse sind: Jodoform 30, Hausenblase 240, Glycerin 22 g. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 89.*) R.

**Die Löslichkeit des Morphiumsulphats** wird sehr verschieden angegeben: 2 Theile kaltes Wasser (Choulart in Gmelin's Handbuch, Husemann, Storer), 15 Theile Wasser bei 15° C. (Report of the Committee on Descriptive Chemistry of the Pharmacopoeia, Charles Rice). Da es nun wichtig ist, die genaue Löslichkeit dieses viel angewandten Mittels zu kennen, so stellte Frederick B. Power Versuche mit einem Präparate in leichten, federartigen Krystallen an und fand, dass 23,99 und 23,80, also rund 24 Theile Wasser bei 15° C. zur Lösung erforderlich waren. Es scheint, dass die Präparate verschiedener Fabriken verschiedene Löslichkeit besitzen. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 97—99 und pag. 139.*) R.

**Als neue, sehr wirksame Purgirmittel** erwähnt Rabuteau („Concours Médical“) sulphophenyl- und sulphocresylsaures Natron. Eine Dosis von 20 bis 25 g. bewirkt im Laufe eines Tages 7 bis 8 Stühle. Diese Salze werden fast vollständig und unverändert wieder ausgeschieden und sind namentlich empfohlen in Fällen von fötider Diarrhöe. (*Medical and Surgical Report. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 137.*) R.

**Eisencarbonatpillen.** — Die Pillen aus Eisenvitriol und kohlensaurem Kali, gewöhnlich zu gleichen Theilen, sind eine Plage der meisten Receptare. Bei folgendem, von John M. Maisch angegebenen Verfahren schwinden jedoch alle Schwierigkeiten: 7 g. von jedem der beiden Salze werden so lange verrieben, bis die Masse nicht nur eine braune Farbe annimmt, sondern die Consistenz einer Paste bekommt. Nun wird 1,8 g. Traganthpulver zugemischt und 10 bis 15 Minuten stehen gelassen. Nun ist nur noch ein Zusatz von 5 bis 6 Tropfen Syr. simpl. nöthig, um eine schöne, plastische Pillenmasse zu haben. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 604.) R.

**Ergotin gegen Prolapsus ani.** — Ein fünfjähriger Knabe litt schon zwei Jahre an diesem Uebel, nach jedem Stuhlgange trat der Darm 5 bis 7 Centimeter heraus. Die Behandlung war Anfangs nach der gewöhnlichen Routine: kalte Begiessungen, Cauterisiren mit Höllenstein, Eisentinctur u. s. w. Der Zustand blieb derselbe. Endlich wurde ein Suppositorium aus Ergotin 12,18 Centig. und Cacaobutter q. s. angewandt. Die Wirkung dieses Mittels war zauberhaft; nach wenigen Suppositorien war das Leiden gehoben. (*Country Practitioner*. — *American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. p. 630.) R.

**Glycerin bei Phthisis** empfiehlt der Pariser Professor Jacoud („La Thérapeutique Contemporaine“) lebhaft als ein Excitans und die Kräfte erhaltendes Mittel, anzuwenden in den fieberfreien Perioden gewöhnlicher Lungenschwindsucht, wann Leberthran nicht länger vertragen wird. Er giebt folgende Mixtur, die im Laufe eines Tages entweder mit oder zwischen den Mahlzeiten zu nehmen ist.

Rum oder Cognac	. 10 g.
Pfefferminzöl	. . . 1 Tropfen
Glycerin	. . . . 40 g.

Diese Mixtur schmeckt angenehm und wird vom Magen gut aufgenommen, ohne selbst nach Monate langem Gebrauch Sattheit oder Widerwillen zu bewirken. Die Menge genügt für einen Tag, aber in Fällen, die keine Anzeichen von abnormer Gereiztheit des Nervensystems oder des Herzens bieten, kann die Glycerindosis allmählich auf 50 bis 60 g. täglich gesteigert werden. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 631.) R.

**Um die Verfälschung des Wachses** mit Ceresin und Paraffin aufzufinden, verfährt Peltz in folgender Weise: In einer Lösung von 1 Theil Aetzkali in 3 Theilen Alkohol von 90° lässt man einige Minuten 1—2 g. des Wachses sieden, giesst die Flüssigkeit

sigkeit in eine Probirröhre, die man eine halbe Stunde lang in siedendes Wasser stellt, um das Erstarren zu verhüten. War das Wachs rein, so bleibt die Flüssigkeit klar, während Paraffin und Ceresin ihre Anwesenheit verrathend auf der Oberfläche der alkalischen Lösung eine ölige Schicht bilden, welche man nach dem Erkalten quantitativ bestimmen kann.

Peltz erwähnt noch, dass geschmolzenes Wachs in eine Form gegossen auf seiner Oberfläche beim Festwerden eine Art Krystallbildung von der Form der Zellen einer Honigwabe erkennen lässt. Vollständig erkaltet löst es sich leicht von der Form ab, während die Oberfläche von japanischem Wachs Risse bekommt, die immer tiefer werden, je dicker die gegossene Wachsschicht ist. Der Verf. theilt noch folgende 2 Vorschriften für künstliches Wachs mit, die in Frankreich patentirt wurden. Nach der einen dieser Vorschriften werden 2 Theile Colophonium mit 1 Thl. Paraffin und nach der andren 3 Theile Colophonium mit 1 Theil Stearinsäure zusammengeschmolzen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 154. Journ. de Ph. d'Alsace - Lorraines.*)

C. Kr.

**Ablagerungen verschiedenfarbiger Metallschichten durch Elektrizität.** — Weil hat seine elektrochemischen Verfahren vervollkommenet und ist jetzt dahin gelangt, bei gewöhnlicher Temperatur unter Verwendung von einem und demselben Kupferbade sofort alle Metalle und Legirungen mit einer festhaftenden und sehr schön gefärbten Schicht verschiedener Kupfersuboxyde, deren chemische Natur bis jetzt noch nicht erforscht wurde, zu überziehen. Stahl und Messing z. B. und ebenso edle Metalle überziehen sich nach dem Willen des Operirenden mit Schichten von dieser oder jener Farbe.

Dasselbe Bad vermag eine ganze Reihe von Farben hervorzubringen, einfach oder schillernd je nach der Art, wie die Stücke der elektrischen Einwirkung ausgesetzt wurden. Diese verschiedenen prächtigen Farben sind von bemerkenswerther Dauerhaftigkeit und bestehen, wie Weil nachwies, nur aus Kupfersuboxyden. Er liess auf ein beliebiges nach seinem Verfahren verschieden gefärbtes Metallstück freiwerdenden Wasserstoff einwirken, wodurch die ganze abgelagerte Schicht sich sofort zu reinstem rothen Kupfer reducirte.

Verf. bezeichnet die von ihm zu dieser Verkupferung benutzten Bäder als alkalisch-organische, die beträchtliche Vortheile vor den bisherigen alkalischen Bädern der Elektrochemie voraus hätten. Die für die Gesundheit des mit den Bädern arbeitenden schädlichen Cyanverbindungen vermehren nicht allein die Unkosten durch ihren hohen Preis, sondern auch dadurch, dass sie oft erneuert werden müssen. Sie sind in den Weil'schen Bädern durch organische

Säuren oder Glycerin ersetzt, billige Stoffe, die den Vortheil für sich haben, nicht zersetzt zu werden.

Die Bäder arbeiten continuirlich, erfordern keine Erneuerung der organischen Stoffe; man hat sie nur angemessen von Zeit zu Zeit mit Kupferoxyd zu speisen. Ein weiterer Vortheil besteht in der bekannten Eigenthümlichkeit der alkalisch-organischen Lösungen, leicht und rasch Eisenoxyd zu lösen, ohne das metallische Eisen anzugreifen, deshalb erfolgt immer erst eine vollkommene Reinigung der Metallstücke von dem Bade selbst vollzogen, bevor es mit dem Verkupfern beginnt. Die Verkupferung selbst geschieht auf dreierlei Weise, je nach den localen Verhältnissen, den Dimensionen und Verwendungen der zu verkupfernden Gegenstände.

Nach dem ersten Verfahren taucht man die Gegenstände in das Bad im Contact mit Zinkstäben. Die Verkupferung erfolgt sogleich und schützt das unten befindliche Metall vor dem Angriff von Säure. Bei dem zweiten Verfahren werden poröse Gefässe in das alkalisch-organische Kupferbad gebracht, welches ausserdem die mit mitteldicker Schicht zu überziehenden Metallstücke enthält. Diese porösen Gefässe werden mit Aetznatronlauge gefüllt, in welche Zinkplatten tauchen, die durch starken Kupferdraht mit den zu verkupfernden Gegenständen verbunden sind. Die Natronlauge dient ununterbrochen, denn sobald sie annähernd mit Zinkoxyd gesättigt ist, behandelt man sie mit Schwefelnatrium, welches das Aetznatron wiederherstellt, indem es Schwefelzink fällt, das gut verkäuflich ist. Diese Verkupferung, die besonders bei Armleuchtern angewendet wird, erfordert nur wenig Zeit. Die dritte Verfahrungsweise besteht im Verkupfern der verschiedensten Gegenstände in geringer, mittlerer und grösster Dicke mit Hülfe derselben Bäder und einer dynamo-elektrischen Maschine.

Weil schlägt in gleicher Weise Nickel, Cobalt, Antimon, Zinn etc. auf Eisen und andere Metalle nieder und verwendet hierbei alkalisch-organische Bäder von analoger Zusammensetzung, wie bei seinem Verkupferungsbade und verfährt hierbei nach einer oder der anderen der 3 oben beschriebenen Methoden.

Das Verfahren von Weil besteht in der Verwendung von Bädern, welche Kupfersalze mit organischen Säuren (Weinsteinsäure, Citronensäure, Oxalsäure) enthalten, oder neutrale organische Stoffe wie Glycerin nebst basischen aus obigen Säuren mit einem Alkali im Ueberschuss gebildeten Salzen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 164. Ac. d. Sc. 93. 942 bis 1018. 1881.*) C. Kr.

**Ueber die Schnelligkeit der Absorption von Ansteckungsstoffen durch Wundoberflächen** stellte Davaine eine Reihe von Versuchen an und fand, dass die Absorption durch die Oberfläche nicht bei allen Wunden gleich schnell erfolgt und dass der

Giftstoff bisweilen mehrere Stunden auf den Verletzungen bleibt, wo er hingbracht worden war, ohne weiter einzudringen. Folglich kann jede für giftig gehaltene Wunde, selbst mehrere Stunden, nachdem sie entstanden, mit einiger Aussicht auf Erfolg ausgeätzt werden. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 173. Ac. d. sc. 93. 991. 1881.*) C. Kr.

**Ueber Natriumsalicylat** sagt Dr. Desplats: Seit Einführung dieses Arzneimittels in die Therapie wurde von mehreren Seiten vor der Verordnung desselben gewarnt und es beschuldigt, Congestion der Nieren und Albuminurie hervorzurufen.

Verf. theilt aus seiner Praxis 2 Fälle mit, in denen er, sowie in einem grossen Hospitaldienst, bei vielen an Rheumatismus Leidenden, das Natriumsalicylat oft anwandte und keine Gelegenheit hatte, Albuminurie zu constatiren. Er fand, dass längere Zeit fortgesetztes Einnehmen von Natriumsalicylat selbst in hohen Dosen keine Nierencongestion und Albuminurie herbeiführt. Besteht bereits vor einem Rheumatismusanfalle Albuminurie oder tritt während desselben ein, so kann man dennoch gegen die rheumatischen Leiden Natriumsalicylat geben, indem man die Harnfunction überwacht. (*Journal des Sciences médicales de Lille. 1882. No. 1. pag. 12.*) C. Kr.

**Ammoniak - Eisen - Pepton.** — Jaillet und Quillart geben folgende Vorschrift zur Bereitung einer Lösung dieses Präparates für subcutane Injectionen. Man bereitet zunächst folgende 2 Lösungen: 1,75 g. trocknes Pepton in 50 g. dest. Wasser und 2,5 g. Ammoniumchlorid in 50 g. dest. Wasser. Alsdann werden in die Peptonlösung 12 g. einer officinellen Lösung von völlig neutralem Eisenperchlorid gegossen, wodurch sich ein Coagulum bildet, welches man durch Hinzufügen der Ammoniumchloridlösung wieder auflöst und hierauf 75 g. neutrales Glycerin und eine hinreichende Menge destillirten Wassers zusetzt, um 200 C.C. Mischung zu erlangen, welche man durch einige Tropfen Ammoniak schwach alkalisch macht und filtrirt. (*Repert. d. Pharm. T. 9. pag. 561.*)

Vorstehende im Bull. de la société d'émulation veröffentlichte Vorschrift zur Bereitung einer für subcutane Zwecke geeigneten Lösung von Ammoniak - Eisen - Pepton wurde von den Verfassern neuerdings geändert und dies im Bullet. de therap. in folgender Weise mitgetheilt: 5 g. trocknes Pepton werden in 50 C.C. Kirschlorbeerwasser gelöst und 50 g. neutrales Glycerin zugefügt. Andererseits verdünnt man 6 g. officinelle Eisenperchloridlösung mit 25 C.C. Kirschlorbeerwasser und mischt das Ganze. Sodann wird Ammoniak tropfenweise zugesetzt, bis sich ein flockiger Niederschlag bildet, der sich durch weiteres Hinzufügen von Ammoniak wieder löst. Hierbei ist ein Ueberschuss von Ammoniak sorgfältig

zu vermeiden. Zuletzt wird die Mischung mit Kirschchlorbeerwasser auf 300 C.C. ergänzt und enthält alsdann dieselbe in 1 C.C. = 2,5 Millig. metallisches Eisen.

Das so bereitete Eisenpeptonat besitzt nicht mehr den tintenartigen zusammenziehenden Geschmack des Eisenchlorids, auch verursacht die Lösung keine Schmerzen unter der Haut und keine Entzündungserscheinungen, besonders wenn man dafür sorgt, dass die Einspritzungen eine Temperatur von 37—38° besitzen. Diese Lösung von Ammoniak-Eisen-Pepton giebt mit den gewöhnlichen Reagentien keine Reactionen auf Eisen. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXIII. No. 1. pag. 1. Bull. de therap.*) C. Kr.

**Zur Ausführung der Zuckerbestimmung mit Fehling'scher Lösung** theilt Boiret folgendes practische Verfahren mit, das er einschlägt, um sich hierbei zu vergewissern, ob die eingeleitete Reduction des Kupfers eine vollständige ist. Er legt 2 Stücke weisses Filtrirpapier übereinander und bringt sodann auf das obere einen Tropfen des siedenden Gemenges der Fehling'schen Lösung und Zuckerlösung, welches das Kupferoxydul suspendirt enthält. Letzteres bleibt auf dem obenliegenden Papierstücke zurück, das so gewissermaassen als Filter dient und die noch nicht reducirte Kupferlösung gelangt also folgerichtig allein auf das untere Papierstück, das sie aufsaugt. Auf diesen filtrirten Tropfen bringt man nun einen Tropfen einer verdünnten Ferrocyankaliumlösung und trocknet über der Spiritusflamme. Ist noch eine beachtenswerthe Menge Kupfer darin, so erscheint beim Trocknen um den Fleck eine rothe Färbung; ist davon nur eine geringe Spur vorhanden, so genügt ein Tropfen verdünnter Essigsäure, um die charakteristische rothe Färbung erscheinen zu machen. Dieser kleine Versuch wird nach jedem Zuguss von Zuckerlösung wiederholt, wenn man sich dem Ende der Reaction nähert, so lange, bis man keinen rothen Fleck mehr erhält, der noch nicht reducirtes Kupfer anzeigt. Dann erscheint durch Anwendung von Essigsäure und Wärme eine blaue Färbung von der Zersetzung des Ferrocyankaliums herrührend. Indem man so mit Vorsicht verfährt, gelangt man dazu auch in gefärbten Lösungen den Zucker mit Genauigkeit zu bestimmen, bei denen man durch das Auge allein nur sehr schwer den Moment völliger Reduction zu erkennen vermag. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXII. No. 12. p. 540.*) C. Kr.

NB. Obiges einfache Verfahren ist im Princip nicht neu: Dr. Schwarz sagt in seiner Anleitung zur Maassanalyse pag. 145 bei der Phosphorsäurebestimmung im Harn von Breed: Sehr sinnreich



ist die Art, wie er die Filtration ersetzt: Er breitet über das Reagenspapier einen Streifen Filtrirpapier aus und lässt auf dieses den Tropfen fallen etc.

**Die antiseptische Lösung nach Huet** wird, wie Dr. Horteloup (l'Union médicale) mittheilt, durch Behandlung von Kalklava mit Salzsäure erhalten. Es sind dies Silicate, welche mit Salzsäure behandelt ein breiiges gallertartiges Magma bilden, das sich absetzend in 2 Theile scheidet: einen grünlichen, dicken, körnigen beinahe festen Theil und einen flüssigen, gelben syrupförmigen Theil, welcher nach einer Analyse von Millot, wie folgt, zusammengesetzt ist:

Chloraluminium . . . . .	61,75
Chlorkalium . . . . .	19,81
Eisenchlorür . . . . .	15,09
Chlorcalcium . . . . .	2,13
Gallertartige Kieselsäure . . .	1,22
	<hr/>
	100,00.

A. Huet, der Erfinder dieser Flüssigkeit, benutzte dieselbe in den Schlachthäusern von Paris und der Düngerniederlage in Bondy als kräftigwirkendes Desinfectionsmittel.

Dr. Horteloup verwandte dieselbe zu Verbänden bei Krebs und bösartigen Drüsenentzündungen und versichert damit sehr gute Resultate erlangt zu haben; er vergleicht die erhaltenen Erfolge mit jenen, welche man durch Chlorzink erreicht, doch erscheinen ihm die antiseptischen Eigenschaften der Huet'schen Lösung viel bedeutender.

Nach zahlreichen Versuchen in dem Observatorium von Montsouris zerstört die Flüssigkeit schon in kleinen Mengen alle entwickelte Vibrionen.

Besonders vortheilhaft erscheint die Flüssigkeit durch die Leichtigkeit, mit der man die gehörige Dosis geben kann, durch ihre Unschädlichkeit für die intacte Epidermis, sowie ihre vollkommene Geruchlosigkeit und ihr geringer Preis, indem 1 Liter dieser Flüssigkeit von 32° nur 5 Francs kostet. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 52.*) C. Kr.

## C. Bücherschau.

**Procentische Zusammensetzung und Nährgeldwerth der menschlichen Nahrungsmittel nebst Kostrationen und Verdaulichkeit einiger Nahrungsmittel.** Graphisch dargestellt von Dr. J. König, Prof., Vorsteher der agricultur-chemischen Versuchsstation Münster i. W. Berlin 1882. Verlag von Julius Springer.

Wie der Verfasser mit Recht bemerkt, ist nichts mehr im Stande, die geistige Auffassung über das Wesen und die chemische Zusammensetzung eines Gegenstandes zu erleichtern, als eine graphische oder plastische Darstellung des auf eine bestimmte Einheit bezogenen Gehaltes desselben an einzelnen Bestandtheilen, besonders wenn es sich um mehrere in Frage kommende Gegenstände handelt, die in ihrer chemischen Zusammensetzung mit einander verglichen werden sollen. Eine derartige, graphische Darstellung bietet Prof. König in vorliegender, äusserst übersichtlichen und vorzüglich ausgestatteten Tafel, die in drei (eigentlich 4) Abschnitte zerfällt. Der erste derselben giebt die pro Tag nothwendigen (in minimo) Kostrationen an und zwar für: 1) Kinder bis  $1\frac{1}{2}$  Jahr; 2) Kinder von 7—15 Jahr; 3) Erwachsene männlichen Geschlechts und 4) Erwachsene weiblichen Geschlechts. Ein erwachsener Mann z. B. bedarf pro Tag 120 g. Stickstoffsubstanz, 56 g. Fett und 500 g. Kohlehydrate als geringstes Kostmaass.

Der zweite und umfangreichste Theil der Tabelle (2. und 3. Abschnitt) giebt die procentische Zusammensetzung und den Nährgeldwerth der gebräuchlichsten Nahrungsmittel, wobei vorzugsweise der Gehalt an den 3 Nährstoffgruppen zur Anschauung gebracht werden soll. Für diese drei Gruppen sowohl, wie auch für Wasser, Holzfaser und Asche sind verschiedene Farben in Anwendung gebracht, ebenso für die Bezeichnung der Nährwertheinheiten, welche man für 1 Mark erhält. — Die Tafel ist so eingerichtet, dass der Breitenraum von 1 Ctm. 5% bedeutet, wobei dann die 3 Hauptbestandtheile der Nahrungsmittel neben dem Gehalt an Wasser in 2 Rubriken von je 100 Theilen aufgetragen sind. Die eine Rubrik umfasst Stickstoff und Fett, die andere Kohlehydrate und Wasser, welche je in entgegengesetzter Richtung ausgehen.

Die Procentzahlen sind vor- und rückwärts aufgetragen und ergiebt der erste Blick, wie dieselben im konkreten Falle gelesen werden müssen; ausserdem tragen die Zahlen dieselbe Farbe, wie die zugehörigen Gruppen etc.

Eine kleine Rubrik giebt die Procente an Holzfaser und Asche. Nebestehend liest man ferner ab, wieviel Nährwertheinheiten man für 1 Mark erhält. Dieser Nährgeldwerth ist in der Weise berechnet, dass zwischen Stickstoffsubstanz, Fett und Kohlehydraten ein Werthverhältniss von 5 : 3 : 1 zu Grunde gelegt ist. Die Berechnung ist nach der Gehaltstabelle sehr einfach, z. B. bei Bohnen:

Gehalt pro Kilo	Verhältnisszahl	
Stickstoffsubstanz . . .	230	$\times 5 = 1150$ Nährwertheinheiten
Fett . . . . .	20	$\times 3 = 60$ -
Kohlehydrate . . .	535	$\times 1 = 535$ -

Summa 1745 Nährwertheinheiten.

Da nun das Kilo Bohnen 36 Pf. kostet, so erhält man für 1 Mk. 4847 Nährwertheinheiten. Auf dieselbe Weise berechnet erhält man bei Rindfleisch für 1 Mk. 979 Nährwertheinheiten und bei Spargel sogar nur 100.

Der dritte Theil der Tafel erläutert und zwar ebenfalls in Farben die Verdaulichkeit einer Anzahl von Nahrungsmitteln.

Die Tafel wird sich zweifelsohne in kürzester Frist ihren Platz im Laboratorium und Arbeitszimmer, wie auch in Auditorien und Büreaus sichern.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Lehrbuch der organischen Chemie von Dr. Emil Erlenmeyer, o. Professor der Chemie an der technischen Hochschule München. Dritte Lieferung. Leipzig und Heidelberg. C. F. Winter'sche Buchhandlung. 1882.

Nach 14 Jahren endlich wieder eine Lieferung — die zweite erschien im Jahre 1868! Unter solchen Verhältnissen ist es allerdings durchaus angezeigt, dass der Herr Verfasser einen Theil seines Lehrbuches und zwar die „Lehre von den aromatischen Verbindungen“ an einen anderen Chemiker, Herrn Dr. Richard Meyer in Chur zur selbständigen und selbstverantwortlichen Bearbeitung abgetreten hat.

Die vorliegende Lieferung enthält allgemeine Betrachtungen über die wichtigeren Klassen von Kohlenstoffverbindungen der Gruppe  $C^2$  und der höheren Gruppen, ferner die Gruppe  $C^3$  und zwar die Reihen der  $C^3H^7$ —,  $C^3H^6$ —,  $C^3H^5$ —,  $C^3H^4$ — und  $C^3H^3$ — Verbindungen. Die einzelnen Verbindungen werden in der Weise besprochen, dass zunächst die „Geschichte“ derselben gegeben wird, der sich dann „Vorkommen“, „Bildung“, „Darstellung“, „Eigenschaften“ und „Prüfung“ anreihen. Die Besprechung ist kurz und bündig und doch alles Wesentliche umfassend, der Litteraturnachweis äusserst reich. Es ist zu wünschen, dass Erlenmeyer seinem Vorhaben, die noch ausstehenden Lieferungen in kürzester Zeit zum Abschluss zu bringen, treu bleibt, da bei den zeitigen enormen Fortschritten der Chemie ein chemisches Lehrbuch nur dann seinen Leserkreis finden oder behalten kann, wenn es diesem Tempo folgt.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

E. Erlenmeyer's Lehrbuch der organischen Chemie. Zweiter Theil. Die aromatischen Verbindungen von Dr. Richard Meyer in Chur. Lieferung 1 und 2. Leipzig und Heidelberg. C. F. Winter'sche Verlagsbuchhandlung 1882.

Verfasser hat von dem vollständigen Lehrbuche der organischen Chemie von Prof. Erlenmeyer die aromatischen Verbindungen zur selbständigen Bearbeitung übernommen und giebt dieselbe als zweiten Theil besagten Werkes heraus. Von der vorliegenden Doppellieferung sind die ersten 223 Seiten der Einleitung in das Studium der aromatischen Verbindungen gewidmet.

Verfasser erläutert zunächst den Begriff der aromatischen Verbindungen, ihr Vorkommen und ihre Bildung, präcisirt dieselben als Substitutionsderivate des Benzols und betont, dass Kekulé's Benzolformel durch die Praxis noch nicht widerlegt ist. Wenngleich es bis jetzt nicht möglich war, alle von der Theorie angedeuteten Isomeren zu erhalten, so ist umgekehrt zu constatiren, dass in keinem Falle die Zahl der dargestellten Isomeren die theoretisch denkbare Anzahl übersteigt.

Verfasser geht sodann über zu den physikalischen Eigenschaften der aromatischen Verbindungen, den physikalischen Erscheinungen infolge chemischer

Processe und den allgemeinen Reactionen der aromatischen Verbindungen. Hinsichtlich des letzteren Abschnittes machen wir besonders aufmerksam auf das Kapitel von den „intramolecularen Umlagerungen“, beruht doch auf einer solchen intramolecularen Atomverschiebung die erste künstliche Darstellung einer organischen Verbindung aus anorganischem Material, die Darstellung des Harnstoffs von Wöhler im Jahre 1828.

Diese ersten 223 Seiten sind unter dem Titel: „Einleitung in das Studium der aromatischen Verbindungen von Dr. Richard Meyer“ im selben Verlage als Separatabdruck erschienen, und kann letzterer, der gewissermaassen ein abgeschlossenes Ganzes bildet, als sicherer Führer in das hochinteressante, aber äusserst schwierige Gebiet allen jenen zur Anschaffung empfohlen werden, die nicht auf das ganze Werk reflectiren, aber doch mit den Methoden der Forschung auf diesem dankbaren Felde sich vertraut machen möchten.

Der Einleitung folgt der specielle Theil, beginnend mit den aromatischen Kohlenwasserstoffen der Formel  $C^nH^{2n-6}$ , also Benzol und seine Homologen; hieran schliessen sich die Wasserstoffadditionsproducte des Benzols und seiner Homologen, welche vor kurzem von Beilstein und Kurbatow als Hauptbestandtheile des kankasischen Petroleums aufgefunden worden sind. Den Beschluss der vorliegenden Lieferung bilden die Halogenderivate der Kohlenwasserstoffe  $C^nH^{2n-6}$ , von denen bis jetzt die Chlor-, Brom-, Jod- und Fluorderivate des Benzols, sowie die Chlorderivate des Toluols ihre Erledigung gefunden haben.

Die vorzügliche Durchführung der beiden ersten Lieferungen lässt den Wunsch, die Fortsetzung des Werkes baldigst erscheinen zu sehen, durchaus gerechtfertigt finden.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Beitrag zur Kenntniss der Papaveraceen-Alkaloide betitelt sich eine kleine Schrift von J. F. Eykmann in Tokio, welche in Yokohamo in Japan in deutscher Sprache gedruckt ist.

Verfasser hat eine noch nicht erforschte Papaveracee die *Macleya cordata* untersucht. Dieselbe ist in Japan einheimisch und führt eine ganze Reihe von Namen, u. a. *Tsiampangiku* und *Takenigusa*; ihr chinesischer Name ist *Hakurakukai*. Sie gehört gleich *Sanguinaria* etc. zum Subtribus der *Bocconieen*, ist perennirend und erreicht eine Höhe von mehr als einem Meter. Beim Verletzen des Stengels, der Blattnerven und der Früchte fliesst ein gelber Milchsaft aus. Die kleinen Blüthen stehen in einer grossen Rispe und bestehen aus zwei weissen Kelchblättern, vielen hypogynen Staubfäden und einem Ovarium, welches zu einer 2 Ctm. langen und 0,5 Ctm. breiten lanzettförmigen Frucht auswächst.

Ausser dem *Sanguinarin*, welches bereits aus *Sanguinaria Canadensis*, *Chelidonium majus*, *Glauicum luteum* und *Eschscholtzia Californica* dargestellt wurde, giftig ist und sich durch die orangerothe Farbe seiner Salze charakterisirt, erhielt E. noch ein zweites Alkaloid, dem er den Namen *Macleyn* beilegt. Es bildet ziemlich grosse farblose, anscheinend rhombische Prismen, ist in Wasser und Alkalien fast unlöslich, etwas löslicher in heissem Weingeist und ziemlich gut löslich in Chloroform. Es schmilzt bei  $205^{\circ}$  und hat keinen ausgeprägten Geschmack; seine Salze dagegen schmecken bitter. Das *Macleyn* hat die Formel  $C^{20}H^{19}NO^6$ , also dieselbe wie das von Hesse im Opium entdeckte *Protopin*.

Verfasser hat nunmehr die Eigenschaften dieser beiden Alkaloide verglichen und kommt zu dem Schlusse, dass *Macleyn* und *Protopin* höchst wahrscheinlich identisch sind.

Eine Uebersicht über die Papaveraceen-Alkaloide und einige Derivate giebt folgende Tafel:

	NO <sup>2</sup>	NO <sup>3</sup>	NO <sup>4</sup>	NO <sup>5</sup>	NO <sup>6</sup>	NO <sup>7</sup>	NO <sup>8</sup>	NO <sup>9</sup>
C <sup>m</sup> H <sup>2n</sup> —9		C <sup>12</sup> H <sup>15</sup> NO <sup>3</sup> Hydrocotarnin. H <sup>12</sup> H <sup>13</sup> NO <sup>3</sup> Cotarnin. C <sup>11</sup> H <sup>9</sup> NO <sup>3</sup> . Tarkonin.	C <sup>6</sup> H <sup>7</sup> NO <sup>4</sup> Apophyllinsäure					
C <sup>m</sup> H <sup>2n</sup> —11								
C <sup>m</sup> H <sup>2n</sup> —13								
C <sup>n</sup> H <sup>2n</sup> —15	C <sup>17</sup> H <sup>19</sup> NO <sup>2</sup> Desoxyrnorphin. C <sup>16</sup> H <sup>21</sup> NO <sup>2</sup> Desoxycodein. C <sup>17</sup> H <sup>17</sup> NO <sup>4</sup> . Apomorphin. C <sup>16</sup> H <sup>19</sup> NO <sup>2</sup> Apocodein.	C <sup>17</sup> H <sup>19</sup> NO <sup>3</sup> Morphin. C <sup>18</sup> H <sup>21</sup> NO <sup>3</sup> Codein	C <sup>17</sup> H <sup>19</sup> NO <sup>4</sup> Oxymorphin. C <sup>20</sup> H <sup>22</sup> NO <sup>4</sup> Laudanin. C <sup>21</sup> H <sup>23</sup> NO <sup>4</sup> Laudanosin.					C <sup>23</sup> H <sup>25</sup> NO <sup>9</sup> Narcotin.
C <sup>m</sup> H <sup>2n</sup> —17		C <sup>16</sup> } Thebain H <sup>21</sup> } NO <sup>3</sup> } Thebentin Thebain						
C <sup>m</sup> H <sup>2n</sup> 19			C <sup>17</sup> H <sup>15</sup> NO <sup>4</sup> Sanguinarin. C <sup>21</sup> H <sup>23</sup> NO <sup>4</sup> Mekonidin. C <sup>21</sup> H <sup>21</sup> NO <sup>4</sup> Papaverin. C <sup>23</sup> H <sup>25</sup> NO <sup>4</sup> Lanthopin. 2 (C <sup>24</sup> H <sup>23</sup> NO <sup>4</sup> ) Dibenzyl- morphin.	C <sup>21</sup> H <sup>23</sup> NO <sup>5</sup> Kryptopin. C <sup>20</sup> H <sup>19</sup> NO <sup>5</sup> Protopin u. Macleynin.	C <sup>21</sup> H <sup>21</sup> NO <sup>6</sup> Rhoeadin.	C <sup>19</sup> H <sup>17</sup> NO <sup>7</sup> Nornarcotin. C <sup>22</sup> H <sup>22</sup> NO <sup>7</sup> Narcotin.	C <sup>23</sup> H <sup>23</sup> NO <sup>8</sup> Oxynarcotin.	
C <sup>m</sup> H <sup>2n</sup> —21								
C <sup>m</sup> H <sup>2n</sup> —25								

Alkaloide, welche sich in diesen Reihen nicht einschalten lassen:  
C<sup>19</sup> H<sup>17</sup> N<sup>3</sup> O<sup>3</sup> Chelidonin. C<sup>24</sup> H<sup>26</sup> N<sup>2</sup> O<sup>11</sup> Gnoseopin.

Dr. Carl Jehn.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

17. Band, 7. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

### Ueber Quassiin.

Von A. Christensen d. Z. in Fluntern.

(Aus dem Pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.)

Die Literatur über die chemischen Bestandtheile des Quassiaholzes ist im ganzen sehr unbedeutend. 1806 giebt Thomson<sup>1</sup> an, dass er bei Digestion von Quassiaholz mit Wasser und Eindampfen eine sehr bittere, in der Wärme weiche, beim Abkühlen spröde Masse erhielt, die, wie er meinte, hauptsächlich aus dem reinen Bitterstoff bestand, und die mit Gall-äpfeltinctur einen geringen Niederschlag gab. 1811 findet man von Pfaff<sup>2</sup> die Angabe, dass kaltes Wasser die Bitterkeit vollständig auszieht. 1826 brachte Buchner in die Wunde eines Kaninchens 1 g. des alkoholischen Extractes, nach welchem Versuche das Thier starb. Noch existirt von Keller<sup>3</sup> eine Untersuchung des Extractes, die aber nichts von Bedeutung enthält.

1835 wurde das Quassiin zuerst von Winckler<sup>4</sup> nach folgendem Verfahren dargestellt. 3 Unzen Quassiaholz wurden mit 2 Pfund Weingeist (80 Proc.) ausgezogen. Nach Verdampfen auf dem Wasserbade wurde der Rest in Wasser gelöst, die Lösung filtrirt und zur Extractconsistenz eingedampft. Das Extract wurde mit absolutem Alkohol ausgezogen, fast bis zur Trockene

1) System der Chemie. Bd. 4. S. 47.

2) System der Materia medica.

3) Buchner's Repertorium. Bd. II. 2. Rh.

4) Ders. Bd. 54. (1837.) S. 85 und Bd. 65. (1839.) S. 74.

eingedampft und nun wieder mit kochendem Wasser ausgezogen. Die hellgelbe Lösung, mit Thierkohle entfärbt, hinterliess beim langsamen Verdunsten Quassinkristalle.

Winckler beschreibt die Substanz als krystallinisch, in Wasser schwer, in Weingeist leicht löslich, und sagt weiter, dass sie schwach alkalisch sei, mit Gerbsäure Niederschlag gebe und am leichtesten aus Wasser krystallinisch erhalten werde.

Später stellte Wiggers<sup>1</sup> das Quassiin folgendermaassen dar:

8 Pfund Quassiaholz wurden mit Wasser wiederholt ausgekocht. Die filtrirten Decocte, bis auf 6 Pfund eingedampft, wurden abgekühlt, mit Kalk gemischt, einen Tag unter öfters wiederholtem Umschütteln hingestellt, filtrirt, beinahe bis zur Trockene eingedampft und nun mit Weingeist von 90 % ausgekocht. Von der Lösung, die nach Wiggers ausser Quassiin auch Farbstoff, etwas NaCl und KNO<sup>3</sup> enthielt, wurde der Weingeist abdestillirt, und dieselbe hierauf zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde in möglichst wenig Weingeist gelöst und mit viel Aether gemischt, worauf sich viel Farbstoff ausschied. Das Filtrat wurde nun wieder eingedampft, in absolutem Weingeist und Aether gelöst und hiermit fortgefahren, bis der Rest farblos war und keine Salze enthielt. Zuletzt wurde die ätherische Lösung auf eine kleine Portion Wasser gegossen und zu freiwilligem Verdampfen hingestellt.

Wiggers fand die Formel C<sup>20</sup>H<sup>25</sup>O<sup>6</sup> für das Quassiin. Es verliert nach ihm 1,3 % Wasser bei 100° und beim Schmelzen noch 0,37 %. Der Schmelzpunkt, sagt er, liegt etwas höher als derjenige der Harze. Er giebt weiter an, dass es sich in 220 Theilen Wasser bei 12° löst, und dass es die Säuren nicht neutralisirt. Durch freiwilliges Verdampfen krystallisirte es aus einer Lösung in Weingeist und Aether, die mit Wasser gemischt war, und ferner krystallisirte es, wenn eine warm gesättigte weingeistige Lösung mit kochendem Wasser gemischt und zur Abkühlung hingestellt wurde. Das Wiggersche Quassiin wurde durch Gerbsäure gefällt, nicht aber durch Metallsalze.

Als ich nach Aufforderung des Herrn Prof. Flückiger die vorliegende Arbeit anfang, richtete ich erst meine Aufmerksamkeit

---

1) *Annalen der Pharmacie*. B. 21 (1837) 40.

darauf, eine neue Darstellungsmethode für das Quassiin zu finden, denn wenn es mir auch wohl gelungen war, es nach den Methoden von Winckler und von Wiggers darzustellen, so zeigten doch meine Versuche, dass man nach jenen Vorschriften die Substanz sehr unrein erhielt. Ich musste sie oftmals wiederholten Reinigungsmethoden unterwerfen, wobei grosser Verlust unvermeidlich war, wenn ich das Quassiin in reinem Zustande haben wollte.

Das Quassiin krystallisirt wohl leicht und zum Theil vollständig aus einer reinen Lösung heraus, ist diese aber unrein und enthält sie wie hier harzähnliche Stoffe in grösserer Menge, so ist es sehr schwer, das Quassiin zur Krystallisation zu bringen und ein grosser Theil wird in der Lösung zurückgehalten.

Es war zu erwarten, dass die zur Darstellung mehrerer Bitterstoffe verwendbaren Methoden: 1) Aufnahme derselben durch Knochenkohle und Ausziehen derselben mit Weingeist und 2) Fällung mit Gerbsäure, Zersetzung des ausgewaschenen Niederschlages, Ausziehen mit Weingeist u. s. w., sich hier anwenden liessen.

Ich versuchte beide Methoden mit kleineren Mengen von Lösungen des wässerigen Extractes und erhielt in beiden Fällen bei langsamer Auskrystallisation tafelförmige Krystalle, die intensiv bitter schmeckten, beim Verbrennen keine Asche hinterliessen, in Wasser sich schwer, in Weingeist ziemlich leicht lösten; ihre Lösungen gaben mit Gerbsäure einen dicken weissen Niederschlag.

Obwohl das Quassiin sich ziemlich vollständig auf die Knochenkohle übertragen liess, indem das von derselben ablaufende Filtrat wenig bitter schmeckte, so ist doch die Gerbsäure-Methode jener vorzuziehen, indem sie ein reineres Material liefert.

Ich stellte nach dieser Methode das Quassiin folgendermaassen dar:

5 Kilo Quassiaholz wurde 2 Male mit Wasser ausgezogen, indem ich jedesmal mehrere Stunden kochte. Die vereinigten Filtrate wurden eingedampft, im Anfange über offenem Feuer, nachher im Wasserbade, bis  $1\frac{1}{2}$  Liter übrig blieben. Nach dem Abkühlen wurde filtrirt und das Filtrat mit Gerbsäure gefällt, indem ich immer darauf achtete, dass die Reaction durch Zusatz von kohlensaurem Natron neutral oder schwach sauer verblieb, denn Quassiin-Gerbsäure ist, ebenso wie viele ähnliche Verbindungen



der Bitterstoffe mit Gerbsäure, in dieser sehr löslich. Noch ist bei dieser Fällung zu erwähnen, dass der Niederschlag sich nach Zusatz reiner geschlämmter Pfeifenerde sehr gut sammelt und leicht abzufiltriren ist.

Nachdem der Niederschlag abfiltrirt und mit Hülfe der Saugpumpe mehrmals ausgewaschen war, wurde er in feuchtem Zustande mit einer reichlichen Menge frisch gefällten Bleicarbonates gemischt und in kleineren Portionen unter Umrühren auf dem Wasserbad bis zur Trockene eingedampft. Das Gemenge wurde hierauf 4 Male mit Weingeist ausgezogen, der Weingeist abdestillirt und die zurückgebliebene Flüssigkeit eingedampft, bis sich Krystalle von Quassiin ausschieden. Dieselben wurden gewaschen und zwischen Filtrirpapier getrocknet.

Aus dem Filtrate liessen sich bei weiterem Eindampfen noch mehr Krystalle erhalten; auch konnte ich noch etwas Quassiin durch Chloroform ausschütteln. Schliesslich krystallisirte ich das Quassiin aus Aetherweingeist und Wasser um.

Statt des Bleicarbonates habe ich auch Kalkhydrat zum Zersetzen der Gerbsäureverbindung angewandt und dadurch eine weniger gefärbte weingeistige Lösung erhalten, jedoch eine geringere Ausbeute.

Bei Eindampfen des wässerigen Auszuges des Quassiaholzes schied sich ein bedeutender Niederschlag als schmierige Masse aus, diese wurde mit frisch gefälltem kohlensaurem Bleioxyd versetzt, fast bis zur Trockene eingedampft und mit Weingeist (84%) ausgezogen. Nachdem der Weingeist abdestillirt und die Flüssigkeit genügend eingedampft, schied sich auch hier etwas Quassiin, jedoch in unreinem Zustande aus.

Da Quassiin in Chloroform sehr leicht löslich und sich beim Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Chloroform in letzteres beinahe vollständig überführen lässt, benutzte ich, wie oben erwähnt, auch dieses Verhalten, um Quassiin noch aus den Mutterlaugen zu erhalten. Ich versuchte nun auch das Quassiin einfach durch Ausschütteln des wässrigen Auszuges von Quassiaholz zu gewinnen, aber es stellte sich hier eine practische Schwierigkeit ein, nämlich, dass das Chloroform sich durchaus nicht vereinigte, sondern eine breiartige schleimige Masse bildete, die selbst bei Erwärmen ihre Consistenz nicht änderte. Nachdem das

Chloroform von dieser schleimigen Flüssigkeit abdestillirt war, blieb eine sehr unreine Masse zurück. Es gelang mir erst nach mehrmals wiederholtem Umkrystallisiren aus mit Wasser gemischtem Aetherweingeist, das Quassiin aus jener Masse zu erhalten. Eben sowenig lässt sich directes Ausziehen des Quassiaholzes mit Chloroform zur Darstellung des Quassiins verwenden, indem hierdurch viel Harz mit ausgezogen wird, welches sich von dem Quassiin nur schwer trennen lässt, indem man Aetherweingeist anwendet, eine Methode, die immer viel Verlust zur Folge hatte.

Dass aber überhaupt durch diese zwei letzterwähnten Methoden Quassiin erhalten wurde, beweist, dass dieses sich als solches wirklich im Holze befindet und nicht, was man vielleicht glauben könnte, bei der Darstellung durch Einwirkung der Gerbsäure oder in anderer Weise erst gebildet wird.

Das wie oben erwähnt mittelst Gerbsäure erhaltene Quassiin war nicht ganz rein, gab z. B. mit Weingeist eine gefärbte Lösung. Es wurde gereinigt durch Umkrystallisiren aus einer möglichst kleinen Menge warmen Weingeistes. Es ist hierin so viel leichter löslich als in kaltem, dass die Lösung nach dem Erkalten breiartig erstarrt. Nachdem die Krystalle mit verdünntem Weingeist gewaschen und zwischen Filtrirpapier und schliesslich über Schwefelsäure getrocknet waren, erschienen sie weiss und gaben eine ungefärbte Lösung; sie wurden aber doch noch einmal umkrystallisirt und zwar auf die Weise, dass ihre heisse und concentrirte weingeistige Lösung mit kochendem Wasser gemischt wurde. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle zeigten denselben Schmelzpunkt, wie diejenigen der ersten Krystallisation und wurden zu den folgenden Versuchen verwendet.

Bezüglich des Mengenverhältnisses, in welchem sich Quassiin in dem Holze befindet, habe ich aus 18 Kilo Jamaica-Holz (von *Picraena excelsa*) 12 g. unreine Substanz erhalten, also 0,6 per Mille. Als ich aber später eine andere Sendung sowohl von Jamaica- als von Surinam-Holz bekommen hatte, fand ich zu meiner Ueberraschung bei wiederholten Versuchen mit grösseren Quantitäten beider Sorten, dass sich daraus beinahe gar kein Quassiin darstellen liess.

Um zu beweisen, dass ich bei der Darstellung keinen Fehler gemacht hatte, versuchte ich, ob directes Ausziehen mit Chloroform

dieser beiden und der früher behandelten Sorten auch verschiedene Resultate gäben. Es stellte sich heraus, dass die frühere Sorte schon bei Anwendung von nur 100 g. Holz eine erhebliche Menge Quassiin gab, wenn ich den Eindampfungsrückstand des Chloroforms aus wasserhaltigem Weingeist und Aether umkrystallisirte, während ich von den zwei neuen Sorten keine Spur Quassiin erhielt.

Es lag nahe als Grund hierzu anzunehmen, dass das in gaspelttem Zustand vorliegende Holz erst ausgezogen war. Ich bestimmte, um diese Frage zu beantworten, den Extractgehalt kleiner Proben der beiden Sorten und zu gleicher Zeit derjenigen, welche eine gute Ausbeute gegeben hatte.

Die Bestimmungen wurden folgendermaassen vorgenommen: 30 g. Holz wurden mit 600 g. kochendem Wasser in einen Kolben übergossen und 2 Stunden lang in kochendem Wasser erhitzt. Nachdem das verdunstete Wasser ersetzt war, wurde filtrirt und 300 g. des Filtrats eingedampft, zuletzt in einem kleinen Becherglase, welches reinen Sand enthielt und mit diesem voraus gewogen war. Die Resultate waren:

Holz von <i>Quassia amara</i> gab 2,8 % Extract	} lieferten kein Quassiin.
Holz von <i>Picraena excelsa</i> 2,6 % Extract	

Holz von *Picraena excelsa*, das 0,6 per Mille Quassiin gab, lieferte mir 3,2 % Extract.

Obwohl die Zahlen für die beiden erst erwähnten Sorten etwas kleiner sind wie von der letzterwähnten, so sind die Differenzen doch zu klein, und die Extractmengen an und für sich zu gross, als dass man annehmen konnte, es liege schon ausgezogenes Holz vor. Was aber der Grund dieses sehr verschiedenen Gehaltes des Holzes an Quassiin ist, — ob er darin zu suchen sei, dass das Holz vielleicht zu verschiedenen Jahreszeiten gefällt war, oder im verschiedenen Alter des Holzes — darüber kann ich keine begründete Meinung aussprechen. Jedenfalls geht hieraus hervor, dass, wenn der Gehalt an Quassiin für den Werth des Quassiaholzes als maassgebend angenommen werden soll, das Holz von *Picraena excelsa* in manchen Fällen viel besser sein kann, als das von *Quassia amara*, und dass es in so fern keine grosse Berechtigung hat, wie es mehrere Pharmacopöen gethan haben, die erstere Sorte, das jamaicanische Holz, zu verbieten.

## Eigenschaften des Quassiins.

In reinem Zustande bildet das Quassiin sehr dünne rectanguläre Blättchen. Die Krystalle sind doppelbrechend und die Auslöschung parallel mit den Kanten. Sie zeigen unter dem Mikroskop Axenaustritt, und zwar sind sie zweiaxig.

Das Quassiin ist von einem intensiv bitteren Geschmacke, ohne Geruch, luftbeständig und bildet mit Weingeist, Wasser u. s. w. neutrale Lösungen.

Es schmilzt bei  $205^{\circ}$  unter schwachem Aufblähen — wohl von Wasserabgabe herrührend<sup>1</sup> — zu einer gelben harzähnlichen Masse, die sich beim Auflösen und Umkrystallisiren als unverändertes Quassiin erwies.

Wasser, das mehrere Tage mit fein gepulvertem Quassiin unter öfterem Umschütteln bei  $15^{\circ}$  hingestellt war, enthielt nach dem Filtriren 1 Theil Quassiin in 1230 Theilen. Dagegen war das Verhältniss etwas anders, wenn eine warm gesättigte Lösung 48 Stunden bei derselben Temperatur unter öfterem Agitiren gestanden hatte, denn das Filtrat enthielt dann in 735 Theilen 1 Theil Quassiin.

In kochendem Wasser löst es sich zwar schwer, aber doch bedeutend leichter als in kaltem.

In Alkalien löst es sich beim Kochen sehr leicht und scheidet sich nach dem Ansäuern wieder unverändert aus. Auch in der Kälte wird es von Alkalien etwas leichter als von Wasser gelöst, indem durch Säuren, die man bis zur Neutralisation hinzusetzt, eine Trübung entsteht.

Kochender Weingeist löst es sehr leicht, kalter bedeutend schwerer, 30 Theile Weingeist von 84% lösen bei  $15^{\circ}$  1 Theil Quassiin. In Aether und Petroläther löst es sich schwer, dagegen sehr leicht in Chloroform, 2,1 Theil davon lösen 1 Theil Quassiin.

Die Lösung in Chloroform war rechtsdrehend; nach einem Versuche mit einer solchen Lösung, wo

Concentration	. .	4,22 : 100
Röhrenlänge	. .	220 Millim.
Temperatur	. . .	$18^{\circ}$ C.,

---

1) Siehe Wiggers in der oben erwähnten Abhandlung S. 46.

fand ich eine Ablenkung von  $3,51^{\circ}$ , woraus sich die spezifische Drehung zu  $37,8$  für  $(\alpha)_D$  ergibt.

In zwei Versuchen fand ich, dass über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknetes Quassiin, bei  $100^{\circ}$  C. stundenlang einem Strome trockener Luft ausgesetzt, sein Gewicht gar nicht änderte.

Es enthält keinen Stickstoff. Die Elementaranalysen gaben folgende Resultate:

	1.	2.	3.
C	66,73	67,16	66,83
H	7,67	7,31	7,34.

Nach dem Mittel dieser 3 Analysen berechne ich, dass dem Quassiin folgende Formel zu geben ist:  $C^{31}H^{42}O^9$ .

	Berechnet.	Gefundenes Mittel.
C	66,66	C 66,90
H	7,52	H 7,44
O	25,82	O 25,65.

Wässrige Quassiinlösung wird durch Metallsalze nicht getrübt. Eine gesättigte weingeistige giebt mit einer weingeistigen, ebenfalls gesättigten Lösung von neutralem Bleiacetat keinen Niederschlag, und beim Eindampfen schied sich unverändertes Quassiin aus. Auch mit anderen weingeistigen Lösungen von Metallsalzen gab es in weingeistiger Lösung keine Niederschläge.

Alkalien lösen das Quassiin, wie oben gesagt, namentlich in der Wärme leicht mit gelber Farbe auf, die nach Neutralisation mit Säuren wieder verschwindet.

Gerbssäure erzeugt in wässrigen und weingeistigen Lösungen des Quassiins einen weissen Niederschlag, der sowohl in Säuren, wie in ätzenden und kohlensauren Alkalien löslich ist.

Verdünnte Salzsäure und Schwefelsäure lösen das Quassiin in der Kälte etwas leichter als Wasser. Nach Kochen mehrerer Stunden mit diesen Säuren reagierten Quassiinlösungen nicht auf alkalisches Kupfertartrat und dieses war eben so wenig der Fall, als ich das Quassiin in Säuren gelöst, in zugeschmolzenen Glasröhren eine Stunde lang einer Temperatur von  $125^{\circ}$  ausgesetzt hatte.

Die Versuche wurden mehrmals mit Säuren von 3—10% wiederholt, und zeigten alle, dass das Quassiin kein Glycosid ist.

Dagegen gab die mit 3 % haltiger Säure behandelte Lösung durch Verdünnung mit Wasser einen weissen Niederschlag, der aus Weingeist in Säulen krystallisirte und sich von Quassiin dadurch unterschied, dass er nur wenig (wie Caffein) bitter schmeckte. Es gelang mir auch, dieselben Körner durch mehrstündiges Erwärmen des Quassiins mit 3 % tiger Schwefelsäure im Wasserbade darzustellen.

Um den Vorgang bei dieser Reaction zu untersuchen, behandelte ich nach letzterwähnter Methode 1,3 g. Quassiin mit 3 % haltiger Schwefelsäure 10 Stunden lang, wobei die Flüssigkeit gelbe Farbe annahm. Nach 12 Stunden hatte sich ein weisser Niederschlag ausgeschieden, der aus Weingeist umkrystallirt sich den oben erwähnten Krystallen gleich verhielt und in einer Menge von 0,7 g. erhalten wurde. Der Körper wurde noch einmal umkrystallisirt, ohne Geschmack und Schmelzpunkt zu ändern und zeigte nun folgende Eigenschaften: Er krystallisirt in dünnen Nadeln mit aufgesetzter domatischer Abstumpfung. Die Krystalle sind doppelbrechend, die Auslöschung parallel und senkrecht den Kanten. Unter dem Mikroskop constatirt man zwei optische Axen.

Dieser Körper besitzt einen nur wenig bitteren Geschmack und schmilzt bei  $237^{\circ}$ , nachdem er erst Wasser abgegeben hat.

Das Wasser ging bei  $100^{\circ}$  nicht vollständig fort, erst bei  $110^{\circ}$  bekam ich constantes Gewichts. Der Gewichtsverlust betrug 12,03 % von der über Schwefelsäure getrockneten Substanz. Die Analyse der wasserfreien Substanz gab folgende Zahlen:

C 66,87

H 6,72.

Hiernach wäre diesem Körper die Formel  $C^{31}H^{38}O^9$  zu geben. Die gefundene Wassermenge macht für denselben 4 Mol. Krystallwasser (= 11,5 %) wahrscheinlich.

Diese Substanz ist in Wasser sehr schwer löslich. Dieselbe löst sich in 180 Theilen Weingeist bei  $15^{\circ}$  auf. In NaOH und KOH löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur mit grösster Leichtigkeit, und wird bei der Neutralisation mit Säuren wieder unverändert aufgefüllt. Mit Gerbsäure giebt diese Substanz keinen Niederschlag.

Mit einer weingeistigen Bleizucker-Lösung giebt dieselbe in warmer gesättigter weingeistiger Lösung keinen Niederschlag, ver-

mag aber, im Gegensatz zu dem unveränderten Quassiin, sowohl in warmer wässeriger als auch in weingeistiger Lösung Silbernitrat zu reduciren, nicht aber Quecksilberoxyd und Quecksilbersalze. Diesen Reactionen zufolge lässt es sich nicht annehmen, dass Quassiin eine Mischung von diesem und einem anderen Körper sei, denn Quassiin giebt mit  $\text{AgNO}_3$  keine Reaction und löst sich in der Kälte in  $\text{NaOH}$  nur sehr wenig leichter als in Wasser. Schon ein Tropfen einer 1%haltigen Natronlösung war hinlänglich eine beträchtliche Menge von der Substanz zu lösen, während eine vielmal grössere Menge Quassiin mit mehreren C.C. derselben höchst verdünnten Lauge eine Lösung gab, die auf Zusatz von Säuren nur eine Spur eines Niederschlages lieferte, welches den bitteren Geschmack des Quassiins besass.

Wie oben angeführt, war nur die Hälfte des Quassiins durch Behandlung mit Schwefelsäure ausgefällt, den in der Schwefelsäure gelösten Theil habe ich, nach Fällen der Säure mit Barytwasser und Eindampfen des Filtrats, als eine harzähnliche Masse erhalten. Es war mir aber nicht möglich, diesen intensiv bitter schmeckenden Körper zur Krystallisation zu bringen und rein zu erhalten.

Nach der angegebenen Formel wäre bei der Behandlung mit Schwefelsäure nur Wasserstoff aus Quassiin eingetreten. Leider verunglückte mir eine zweite Analyse und die mir zur Verfügung stehenden Substanzmengen reichten nicht aus, die Zusammensetzung durch eine andere Analyse bestätigen zu können.

Brom wird von Quassiin, welches in Chloroform gelöst ist, unter Bildung von  $\text{HBr}$  entfärbt.

Einer starken Lösung des Quassiins in kaltem Chloroform fügte ich Brom bis zum schwachen Ueberschusse bei und verjagte das Chloroform. Die zurückbleibende Masse löste ich in Weingeist und fällte sie mit Wasser als eine weisse amorphe Masse aus. Dieselbe wurde mit Wasser gut ausgewaschen, wieder in Weingeist gelöst und durch Fällen mit Wasser von  $\text{BrH}$  gereinigt. Der so erhaltene weisse amorphe Körper nahm kein Brom mehr auf und schmeckte sehr bitter; er war nicht zur Krystallisation zu bringen.

In Weingeist gelöst, gab derselbe keinen Niederschlag mit  $\text{AgNO}_3$ , nachdem ich ihn aber mit reinem Kali geglüht, löste ich die Schmelze in Wasser, säuerte sie mit  $\text{HNO}_3$  an und erhielt nun durch Silbernitrat einen reichlichen Niederschlag. Da auch, nach

Behandlung mit Natriumamalgam und Ansäuerung mit  $\text{HNO}_3$ , in weingeistiger Lösung durch  $\text{AgNO}_3$  ein reichlicher Niederschlag hervorgerufen wurde, so kann kein Zweifel darüber walten, dass hier eine Bromverbindung vorliegt.

Der Körper schmilzt bei  $75^\circ$ .

In Alkalien löst sich das bromirte Quassiin mit intensiver gelber Farbe, die selbst bei den kleinsten Spuren deutlich hervortritt; der sehr bittere Geschmack, den dieselbe vielleicht in noch höherem Grade als Quassiin selbst besitzt, verschwindet hierdurch beinahe vollständig.

Ich sah mich leider gezwungen, meine Arbeit über diese Körper hiermit vorläufig abzuschliessen. Ich hoffe aber später diese wieder aufzunehmen und dann durch Untersuchung der Bromverbindung und Behandlung anderer Fragen, die ich bis jetzt nur unvollständig bearbeiten konnte, zur vollständigeren Kenntniss des Quassiins beizutragen.

In Betreff des von Bennerscheidt angegebenen, von vornherein zu bezweifelnden Vorkommens eines ätherischen Oeles im Quassiaholz möchte ich noch folgende Beobachtungen hinzufügen.

Bei Kochen von Quassiaholz mit Wasser in einer Destillirblase sammelte sich in der Florentinerflasche oben auf dem Wasser eine ganz geringe Menge einer festen weissen Substanz.

Nachdem das Wasser mit Aether ausgeschüttelt war, erhielt ich nach, dessen Verdampfen von 10 Kilo Holz 0,18 g. einer halbgeschmolzenen, krystallinischen Masse. Sie war ohne Geruch, gab auf Papier einen bleibenden Fettfleck, löste sich nicht in Wasser, wohl aber leicht in Weingeist und Aether, welche Lösungen schwach sauer reagirten.

Mit Alkalien entstand eine schäumende unklare Lösung, die beim Abkühlen gallertartig erstarrte; durch Säuren wurde ein leicht zu fettähnlichen Tropfen schmilzender Niederschlag erhalten. Beim Erhitzen schmolz derselbe auf zu dünnflüssigen Tropfen, welche in höherer Temperatur stechende Dämpfe, aber keinen Acroleingeruch gaben.

Den zufolge ist es wohl unzweifelhaft, dass hier nicht ätherisches Oel, sondern nur freie Fettsäuren, die ja bekanntlich oft auf die Weise in geringen Mengen mit Wasser übergehen, vorliegen.



Schliesslich sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Flückiger für seine liebenswürdige Unterstützung dieser Arbeit meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Strassburg, im Mai 1882.

## Notizen über Oleum folior. Cinnamom. ceylan.

Von Ed. Schaer.

Nachdem 1827 von Bonastre<sup>1</sup> zunächst im ätherischen Oele der Gewürznelken, später in demjenigen des Pimentöles die Eugensäure (das Eugenol der neuen organischen Chemie  $C^{10}H^{12}O^2$ ) aufgefunden worden war, zeigte es sich in der Folge, dass dieser für das Nelkenöl so charakteristische Bestandtheil keineswegs auf die Familie der Myrtaceen beschränkt ist, sondern in mindestens noch zwei andern, botanisch wenig verwandten Familien als Gemengtheil ätherischer Oele auftritt. Im Jahre 1843 wiesen Meyer und v. Reiche<sup>2</sup> das Eugenol im Oele der Canella alba nach, 1854 zeigte J. Stenhouse<sup>3</sup> dessen Gegenwart im Oele der Blätter des Zimmtbaumes, 1864 machte Gladstone<sup>4</sup> Angaben über dessen Vorkommen im ätherischen Oele der Lorbeeren, und ausserdem ist dasselbe auch noch in den „Flores Cassiae“, in dem Oele der Rinde des sogenannten brasilianischen Nelkenzimmtbaumes (*Dicypellium caryophyllat.* Nees) sowie in demjenigen der Früchte von *Ravensara aromatica* Sonn. (von Madagaskar) signalisirt worden. Somit würde, unter dem Vorbehalte der Richtigkeit der vorstehenden Beobachtungen, das Eugenol bei vier Lauraceen, bei einer Canellacee und bei wenigstens zwei Myrtaceen<sup>5</sup> als ätherisches Oel sich vorfinden, wobei insbesondere für die letztgenannte Pflanzenfamilie die Vermuthung sich rechtfertigen dürfte, dass neben *Caryophyllus aromat.* und *Myrtus Pimenta* noch mehrere andere Myrtaceenspecies eugenolhaltige Oele führen werden.

1) Journ. de Pharm. (2) XIII. 464. 513.

2) Ann. Ch. Ph. XLVII. 234.

3) Ph. Journ. et Transact. XIV. 319. — Ann. Chem. u. Ph. XCV. 103.

4) Chem. C. Blatt 1864. 575.

5) Neben dem Piment enthält auch eine andere westindische Myrtacee (*Myrcia acris* DC) in ihren Blättern (Bay leaves, Wild clove leaves) Eugensäure.

Der Umstand, dass unserer Sammlung durch die Güte der Herren Gebr. Volkart in Winterthur eine allerdings nur kleine Menge (ca. 30 g.) authentischen und direct importirten Ceylon-Zimmtblätteröles zugewiesen wurde, liess es wünschbar erscheinen, diesem historisch nicht uninteressanten Producte, dessen schon Kämpfer<sup>1</sup> erwähnt und das auch zu den längst obsoleten „Folia Malabathri“ in Beziehung steht, einiges Augenmerk zuzuwenden, d. h. die Uebereinstimmung seines Verhaltens mit den vor bald 30 Jahren von Stenhouse aufgezeichneten Beobachtungen zu prüfen. Zu diesem Behufe veranlasste ich Herrn cand. pharm. H. Gretler, insoweit das geringe Material es gestattete, eine Reihe von Versuchen mit dem Oele vorzunehmen, über deren Ergebniss nachstehend in Kürze berichtet werden mag.

In seiner Mittheilung bemerkt Stenhouse (l. c.) gleich zu Anfang, dass im Handel zweierlei Arten Zimmtblätteröl vorkommen, das eine mit beträchtlichen Mengen eines festen fetten Oeles, das andere dagegen nur aus ätherischem Oele bestehend und weit höher im Preise. Auf ein Oel letzterer Qualität beziehen sich sowohl die Versuche von Stenhouse, als auch die hiesseitigen Angaben; über die Existenz der erstgenannten Art im heutigen Handel konnte ich nichts Bestimmtes erfahren. Erwähnenswerth ist bezüglich der Qualität des Oeles noch die Notiz von Pereira<sup>2</sup>, dass auf Ceylon dieses Oel durch Maceration der Blätter von *Cinnamom. ceylan.* in Meerwasser und nachherige Destillation erhalten werde, sowie die Bemerkung von Stenhouse, dass das von ihm untersuchte Produkt 2 bis 3 Jahre in einem Londoner Handlungshause gestanden hatte.

Stenhouse beschreibt das fragliche Oel als von bräunlicher Farbe und in Aussehen und Eigenschaften dem Nelken- und Pimentöl höchst ähnlich. Das spec. Gew. fand er zu 1,053; die Reaction gibt er als sauer an und erwähnt als besonders charakteristisch, dass das Oel mit Kali- oder Ammoniaklösung fest werde und ein mikrokrySTALLINISCHES bitterähnliches Magma bilde (Alkali-Eugenat.) Die Ergebnisse seiner Untersuchung fasst Stenhouse in die Angabe zusammen, dass das *Ol. folior. Cinnam.* gleich dem Nelkenöle und Pimentöl im Wesentlichen ein Gemenge von Eugensäure mit einem Kohlenwasserstoffe von der Formel  $C^{20}H^{16}(C^{10}H^{16})$

1) Amoenit, exotic. 1712.

2) J. Pereira, Elements of Mat. med. III. Ed. p. 1308.

darstelle, überdies aber durch das Vorkommen einer kleinen Menge Benzoësäure charakterisirt sei. Zum Beweise des Letztern wird die Thatsache angegeben, dass bei fractionirter Destillation des rohen Oeles die zuletzt übergehenden Portionen beim Stehen nach einiger Zeit Krystalle von den Eigenschaften der Benzoësäure abschieden und dass dieselben Oelanthelle, sowie auch der Retortenrückstand bei Digestion mit starker Salpetersäure neben Oxalsäure Nitrobenzoësäure ( $C^7H^5NO^2O^2$ ) lieferten. Aus der Art des Nachweises der Benzoësäure geht nicht hervor, ob die immerhin geringen Mengen, die von Stenhouse notificirt sind, als freie Säure oder als Ester gebunden im Oele gelöst waren.

Dem Kohlenwasserstoffe, der durch Behandlung des Oeles mit überschüssigem Kali abgetrennt, entwässert und über Kalium rectificirt wurde, kommt nach Stenhouse das spec. Gew. 0,862 zu; der Siedepunkt lag zwischen  $160^{\circ}$  und  $165^{\circ}$ . Sein Geruch war durchaus cymenähnlich.

Die Eugensäure wurde von Stenhouse aus dem Kalieugenat, nach Entfernung des adhären den Kohlenwasserstoffes durch längeres Erwärmen, mittelst Schwefelsäure ausgeschieden, weiter gereinigt und zeigte die von Bonastre, Ettling, Böckmann bis zu jener Zeit beschriebenen Merkmale. Den Siedepunkt derselben bestimmte Stenhouse zu  $242^{\circ}$ , das spec. Gew. zu 1,076. Die Ergebnisse der Analyse stimmten mit denjenigen der früheren Autoren überein.

Was nun die anfangs erwähnte, neu erhaltene Oelprobe betrifft, so unterschied sich dieselbe von dem durch Stenhouse beschriebenen Oele zunächst insofern, als sie, offenbar wegen geringeren Alters, eine hellere, schwach bräunlich-gelbe Farbe und dabei vollkommenste Dünnschmelzbarkeit zeigte; im Uebrigen besitzt das Oel den schon von Stenhouse hervorgehobenen äusserst beissenden Geschmack und durchdringend aromatischen Geruch.

Sein spec. Gew. ist etwas niedriger als das von Stenhouse gefundene, denn es beträgt bei  $18,5^{\circ}$ : 1,049 (1,0491 als Mittel zweier Bestimmungen mit der hydrostat. Wage von Westphal und 1,0489 als Mittel zweier Bestimmungen mit Piknometer). Die Reaction erweist sich als neutral; hinsichtlich des optischen Verhaltens ist eine schwache Linksdrehung des polarisirten Lichtes zu constatiren ( $-2,4^{\circ}$  in einer Polarisations säule von 100 Mm.), eine Eigenschaft, welche, da der Hauptbestandtheil des Oeles (Eugenol)

optisch inactiv ist, dem begleitenden Kohlenwasserstoffe zu vindiciren ist. Gegen starke Kalilauge oder concentrirte alkoholische Ammoniaklösung verhält es sich, wie schon von Stenhouse angegeben, gleich dem Nelkenöle, d. h. es liefert eine halbfeste mikrokrySTALLINISCHE Mischung.

Bei der fractionirten Destillation gehen sehr kleine Mengen schon unter  $100^{\circ}$  über, das Thermometer steigt rasch und regelmässig auf  $200^{\circ}$  bis  $245^{\circ}$ , von da langsam bis auf  $250^{\circ}$ ; bis zu dieser Temperatur geht ein nahezu farbloses Oel über; eine kleine letzte Menge destillirt zwischen  $275^{\circ}$  bis  $290^{\circ}$  aus dem inzwischen sehr dunkel gewordenen Rückstande. Auch hier stimmen wir mit der Beobachtung von Stenhouse überein, wonach der grösste Theil des Zimmtblätteröles in einer dem Siedepunkt des Eugenols sich nähernden Temperatur resp. zwischen  $245^{\circ}$  und  $250^{\circ}$  übergeht.

Die mit dem Oele im Weiteren angestellten Versuche bestätigen den Befund von Stenhouse, nach welchem das Ol. fol. Cinnamom. zum weitaus vorwiegenden Theile aus dem, auch im Ol. Caryophyll. prädominirenden Eugenol (Eugensäure) besteht, ausserdem aber eine bedeutend kleinere Menge eines Kohlenwasserstoffes (dem sogen. leichten Nelkenöle entsprechend, doch nicht damit identisch) enthält.

Das Eugenol wurde sowohl aus dem rohen Oele dargestellt, als auch aus dem bei  $245^{\circ}$  bis  $250^{\circ}$  destillirten Hauptantheile, der mit concentrirter Natronlauge sofort fest wurde, somit wohl zum grössten Theile aus Eugensäure bestand.

Die Darstellung geschah nach den beiden bis jetzt bewährtesten Methoden, d. h. theils durch Behandlung des Oeles mit starker Kalilösung, Abdestilliren des Kohlenwasserstoffes und nachherige Zersetzung der Kaliverbindung durch Phosphorsäure mit darauf folgender Destillation im Kohlensäurestrom, — theils durch Isolirung, resp. Abpressung des durch Alkali unter Alkoholzusatz entstandenen Eugenates, Trocknung mittelst der Wasserluftpumpe und weitere Behandlung mit Phosphorsäure, wie eben erwähnt. Die so erhaltenen wasserhellen Eugenol-Proben zeigten Geruch und Eigenschaften des aus Nelkenöl gewonnenen Eugenols in vollstem Maasse. Der Siedepunkt wurde etwas höher als von Stenhouse gefunden; es siedete das aus unserer Probe Ol. fol. Cinnam. bereitete Eugenol ein Weniges unter  $245^{\circ}$ , übereinstimmend mit 3 Siedepunktsbestimmungen bei einem ad hoc aus Nelkenöl bereiteten Eugenol, welche gleichfalls  $244^{\circ}$  bis  $245^{\circ}$  C. ergaben. Bei diesem Anlasse mag

bemerkt werden, dass bezüglich dieses Siedepunktes bisher noch erhebliche Differenzen in der Literatur zu constatiren waren (Stenhouse 242°, Pharmacographia 247,5°, Oeser 251° etc.). Zur Identificirung des Eugenols aus Ol. fol. Cinnamom. dienten ausser dem charakteristischen, besonders bei Zersetzung des Eugenats in gelinder Wärme deutlich auftretenden Geruche und den physicalischen Merkmalen auch einige chemische Reactionen, unter denen, als für die Substanz wenigstens einigermaßen bezeichnend, das Verhalten zu weingeistiger Ferrichloridlösung sowie zu Eisenoxydulsalz und Ammoniak Erwähnung verdienen. Besonders scharf ist die erstere Reaction; denn werden auch nur kleine Mengen Eugenols mit einer verdünnten alkoholischen Eisenchloridlösung übergossen, so entsteht rasch eine ziemlich intensive bläulich-grüne, oft fast smaragdgrüne Färbung, welche sich u. A. deutlich von den mehr olivengrünen Färbungen und Niederschlägen gewisser Gerbstoffe mit Ferrisalzen unterscheidet und einige Zeit intact andauert. Ferner nimmt eine gesättigte wässrige Lösung des Eugenols, insbesondere wenn sie von suspendirtem Eugenol trübe erscheint, nach Zusatz sehr kleiner Mengen von Eisenoxydulsalz (Ferrosulfat) durch etwas Ammoniak violette Farbe an. Beide Reactionen traten in absolut gleicher Weise sowohl bei dem Eugenol aus Zimmtblättern als bei dem zur Controle aus Nelken hergestellten ein. Weniger charakteristisch ist die Silberabscheidung bei leichter Erwärmung einer alkoholischen Eugenollösung mit ammoniakalischer Silberlösung und ebenso die violette Färbung, welche bei Digestion mit Alkohol und Ferr. reduct. eintritt. Letztere Erscheinung, welche zwar in der Regel bei Ol. Caryophyll. leicht zu beobachten ist, die ich dagegen mit reinem Eugenol niemals deutlich erhalten konnte, ist meines Erachtens eher auf die s. Z. von Scheuch in Ol. Caryophyll. getroffene kleine Menge eines Salicylsäure-Esters zurückzuführen, wie dies bereits in Pharmacographia Ed. I. (Artikel: Caryophylli) angedeutet wird. Von dem daselbst Gesagten möchte ich nur insofern abweichen, als ich die mit weingeistigem Eisenchlorid eintretende Färbung als dem Eugenol selbst zukommend zu betrachten geneigt bin.

Der anlässlich der Isolirung des Eugenols abgetrennte, cymol-ähnlich riechende Kohlenwasserstoff stimmte in seinen Eigenschaften mit dem von Stenhouse untersuchten Oelbestandtheil überein, lag aber in zu geringer Menge vor, um eingehendere Versuche zu

ermöglichen. Das procentische Verhältniss des Kohlenwasserstoffes konnte nicht genau ermittelt werden; seine Menge dürfte aber kaum mehr als ca. 10 % betragen, was sich auch aus den spec. Gewichten des Kohlenwasserstoffes, des Eugenols und des Oeles selbst durch Berechnung sehr annähernd ergibt.

Die von Stenhouse s. Z. in dem Oele signalisirte Benzoësäure konnte in der uns vorliegenden Probe nicht constatirt werden; weder bei der fractionirten Destillation des Oeles noch bei der Destillation des Eugenols konnte in einem Destillat-Antheile, auch nach längerem Stehen, die Ausscheidung der von Stenhouse beobachteten Benzoësäure-Krystalle bemerkt werden. Ebenso wenig liess sich durch Ausschütteln des Oeles oder des daraus bereiteten Eugenols mit leicht erwärmter Ammoniumcarbonat-Lösung (wodurch auch Benzoësäure-Ester zerlegt worden wäre) und durch weitere Behandlung der abgetrennten wässerigen Lösung eine krystallinische Substanz auch nur in kleiner Menge isoliren, welche die Merkmale der Benzoësäure (oder einer verwandten aromatischen Säure z. B. Zimmtsäure, Salicylsäure) besessen hätte. Es ist selbstverständlich, dass hiermit die Angabe eines so kompetenten Beobachters und Forschers wie Stenhouse in keinerlei Weise annullirt werden soll, dass vielmehr anzunehmen ist, es könne eine ohnehin nur in kleinen Mengen auftretende Verbindung in diesem Oele bald fehlen, bald vorkommen, ähnlich wie sich dies für den erwähnten Salicylsäure-Ester im Nelkenöle, aber auch für andere aromatische Substanzen z. B. in der Benzoë und im Storax erfahrungsgemäss sagen lässt.

Da Stenhouse in seiner Mittheilung ausdrücklich die Abwesenheit von Zimmtsäure constatirt, immerhin aber für das Oel der Zimmtblätter, die ja in organischem Zusammenhange mit der Zimmrinde stehen, die Möglichkeit des Vorhandenseins von Zimmtsäurealdehyd, (als des Hauptgemengtheiles des Zimmrindenöles) gegeben war, so wurde die Oelprobe auch in dieser Richtung einer Prüfung unterworfen, welche bei vier Versuchen stets ein negatives Resultat ergab. Das Oel wurde theils für sich, theils in alkoholischer Lösung bei Digestionswärme mit verdünnter Salpetersäure behandelt, nach einiger Zeit mit einer Lösung von Ammon. Carbonat durchgeschüttelt, die von dem Oele abgetrennte Flüssigkeit auf möglichst kleines Volumen eingedampft und sodann mit Salzsäure übersäuert, ohne dass sich die geringste Menge von Zimmtsäure ausschied. Zimmrindenöl ergab bei genau gleicher Behandlung

reichliche Ausscheidungen von Zimmtsäure und in ähnlicher Weise verhielt sich das fragliche Zimmtblätteröl nach vorherigem Zusatz von 10 bis 12 % Zimmtrindenöl.

Nichts desto weniger scheint das Oel eine wenn auch geringe Menge eines vorläufig nicht näher zu identificirenden aldehydartigen Körpers zu enthalten, insofern der bei ca. 245° übergehende Antheil desselben in Contact mit frischbereiteter Lösung von Natriumbisulfit eine kleine Gruppe von Kryställchen ausschied, welche, nach Auswaschung mit etwas Alkohol bei Zersetzung mit Alkali Tröpfchen eines specifisch riechenden Liquidums secernirten. Ob dieser Körper möglicherweise in irgend einer Beziehung zu jenen Kryställchen steht, welche sich aus dem mehrjährigen von Stenhouse untersuchten Oele abschieden und welche er, durch ihre allzugeringe Menge an der directen Analyse verhindert, als Benzoösäure auffassen zu sollen glaubte, wird bei irgend einem spätern Anlasse noch zu erinnern sein.

Jedenfalls sind schon die wenigen mitgetheilten Ergebnisse, welche in der Hauptsache durchaus mit der von Stenhouse ermittelten Daten übereinstimmen, dazu angethan, neuerdings das so bemerkenswerthe phytochemische Verhalten der Zimmpflanze zu bestätigen, welche in drei verschiedenen Organen, der Wurzel, den Blättern und der Rinde drei wesentlich differirende ätherische Oele bildet, ja in der Rinde selbst, je nach Alter und botanischer Species, unter sich chemisch verschiedene Oele zu produciren scheint. —

Zürich, pharmaceut. Abthlg. d. schw. Polyt.; Mai 1882.

## Beitrag zur Untersuchung des Perubalsams auf seine Verfälschungen, nebst deren quantitative Bestimmung.

Von O. Schlickum.

Der Perubalsam ward seit der Zeit, dass seine medicinische Anwendung grössere Massen verbrauchte, der Gegenstand zahlreicher betrügerischer Manipulationen und ausgedehnter Verfälschungen. Wenn letztere nun in neuester Zeit etwas seltener auftreten, ist dies wesentlich dem Umstande zuzuschreiben, dass man solchen Verfälschungen besser auf die Spur kam und sie in

genügender Weise ans Licht zu ziehen lernte. In Rücksicht darauf, dass die Verfälschungen um so seltener werden, je besser man sie nachzuweisen versteht, unternahm ich schon seit längerer Zeit vielfache Versuche, welche ich im Folgenden zusammenfassen und veröffentlichen will, da sie mich in den Stand setzten, die Mehrzahl der bisher angewendeten Verfälschungsmittel des Perubalsams mit ziemlicher Sicherheit nachzuweisen, sowie auch ihre Menge möglichst annähernd zu bestimmen.

Als Material standen mir fünf zu verschiedenen Zeiten acquirirte Sorten Perubalsam zu Gebot, die nach allen Richtungen hin sich als unverfälscht darstellten. Von Verfälschungsmitteln unterzog ich folgende der näheren Untersuchung: Ricinusöl, Copaivabalsam, gereinigter Storax (*Styrax liquidus* dep.), zur Balsamconsistenz eingedickte weingeistige Lösung der Benzoë, sowie eine solche von Colophonium. Der gereinigte Storax wurde aus *Styrax liquidus* mittelst Extraction durch weingeisthaltigen Aether und Eindampfung des klaren Filtrates als ein schöner, brauner, durchsichtiger Balsam gewonnen.

Bevor ich zu den von mir angewendeten Untersuchungsmethoden übergehe, möchte ich mich in Kürze über die Bestimmung des specifischen Gewichtes und der freien Säure des Perubalsams aussprechen.

1) Das specifische Gewicht ist als Kriterium eines unverfälschten Balsams von grösster Wichtigkeit. Alle oben genannten, zur Verfälschung dienenden Körper besitzen ein geringeres specifisches Gewicht als der ächte Perubalsam. Die von mir untersuchten 5 Sorten Bals. peruvianum stehen sämmtlich zwischen 1,140 und 1,150; nämlich:

No. 1	besitzt	das	spec.	Gew.	1,144
- 2	-	-	-	-	1,148
- 3	-	-	-	-	1,145
- 4	-	-	-	-	1,142
- 5	-	-	-	-	1,146

Wenn die neue deutsche Pharmacopöe als die untere Grenzzahl des spec. Gewichtes eines ächten Perubalsams 1,135 annimmt, so thut sie dies mit grossem Recht. Jeder Perubalsam, dessen spec. Gewicht weniger als 1,135 beträgt, ist als verfälscht anzusehen. Das spec. Gewicht des Ricinusöles und



des Copaivabalsams liegen nämlich beide unter 1,00, das des ersteren schwankt zwischen 0,95 und 0,97, das des letzteren zwischen 0,94 und 0,99. Das spec. Gewicht des gereinigten Storax wurde von mir = 1,090, dasjenige der Colophoniumlösung = 1,016, und dasjenige der Benzoölösung = 1,080 bestimmt. Sie bleiben sämtlich bedeutend unter dem Gewichte des ächten Perubalsams, sodass ein Zusatz genannter Substanzen das spec. Gew. des letzteren merklich herabdrückt. Beispielsweise verringert sich das spec. Gew. des unter No. 5 genannten Perubalsams bei einem Zusatze von 15 % Benzoölösung von 1,146 auf 1,135.

Die Feststellung des specifischen Gewichtes geschieht mit Sicherheit allein durch das Piknometer. Der Gebrauch einer Kochsalzlösung von bestimmtem spec. Gewichte, wie ihn Dr. Hager empfiehlt, machte sich mir sehr bedenklich, seitdem ich fand, dass es dabei ganz von der Manipulation abhängt, um ein gänzlich verschiedenes Resultat zu gewinnen. Dr. Hager lässt bekanntlich in eine Kochsalzlösung, deren spec. Gew. 1,136 ist, einen Tropfen des Perubalsams aus einer gewissen Höhe einfallen, wobei ein Balsam, dessen spec. Gew. 1,136 übersteigt, untersinkt und am Boden bleibt, ein solcher von geringerem spec. Gewichte aber wieder emporsteigt und sich schwimmend ausbreitet. Wenn nun das spec. Gewicht des Balsams nicht bedeutend von 1,136 differirt, sinkt derselbe Tropfen je nach der Höhe, aus welcher er herabfällt, unter oder breitet sich über der Salzlösung aus; man kann ihn sogar, wenn er untergesunken zu Boden liegt, mit einem Glasstabe an die Oberfläche ziehen, auf welcher er sich dann nach Entfernen des Stabes flach ausbreitet. Wegen dieser Unsicherheit nehme ich von letzterer Methode ganz Abstand und benutze ein Piknometer, welches bis zur dritten Decimalstelle genaue Resultate giebt.

2) Die Bestimmung der freien Säure hat sich mir nicht in gleichem Maasse, wie das spec. Gewicht, als sicheres Kriterium herausgestellt. Die oben genannten 5 Perubalsamsorten erforderten 5,1—7,2 % krystallisirte Soda zur genauen Neutralisation. Der gereinigte Storax beanspruchte 4,5—5,1 %, der Copaivabalsam 5,1 %, die Colophoniumlösung 7,5 %, die Benzoölösung 14 % Soda nur das Ricinusöl entbehrt jeglicher freien Säure.

Ich führte die Bestimmung der freien Säure mit einer verdünnten Sodalösung von genau bestimmtem Procentgehalte aus welche ich tropfenweise einer weingeistigen Lösung des Perubal-

sams (1 : 6) zugab, bis eingetauchtes blaues Lackmuspapier nach dem Abtrocknen keine Röthung mehr zeigte, vielmehr unverändert blieb, während rothes Lackmuspapier noch nicht gebläuet wurde.

Die Bestimmung der freien Säure gewinnt nur Werth im Verein mit den übrigen Untersuchungsmethoden, zumal bei Feststellung einer Beimischung von Benzoë oder von Ricinusöl, weil erstere die Säuremenge vermehrt, letzteres sie vermindert. Storax, Colophonium und Copaivabalsam zeigen ähnliche Sauerheit wie der ächte Perubalsam.

### Untersuchungsmethoden.

#### A. Verhalten des Perubalsams zu Lösungsmitteln.

1) Weingeist löst die Hälfte seines Gewichtes Perubalsam fast klar auf; ein weiterer Zusatz des Weingeistes trübt jedoch die Lösung, unter Abscheidung einer geringen Menge Harzes. Aehnlich verhält sich der Aether, der sich mit gleichviel Perubalsam klar mischen lässt; diese Lösung wird durch Zusatz von mehr Aether getrübt und scheidet Harz ab, etwa 6 % des Perubalsams.

Da sich nun das Ricinusöl, wie die Colophoniumlösung in Weingeist und in Aether leicht und klar lösen, bieten uns die genannten Lösungsmittel keine Handhabe zur Erkennung solcher Beimischungen. Der gereinigte Storax, ebenso der Copaivabalsam geben mit Weingeist eine sehr trübe, mit Aether eine klare Lösung, die Benzoölösung mischt sich klar mit Weingeist, trübe mit Aether, etwa 10 % Harz abscheidend. Also auch für diese drei letzteren Fälschungsmittel giebt es hierbei keinen durchgreifenden Unterschied vom Perubalsam.

2) Der Schwefelkohlenstoff löst den Perubalsam bis auf 11—16 % Harz, welches sich so fest an die Wandung des Gefässes absetzt, dass man die hellfarbige Lösung klar abgiessen kann. Da das Benzoëharz sich in Schwefelkohlenstoff fast nicht auflöst, nur die beigemischte Benzoëssäure an denselben abgebend, ist uns im Schwefelkohlenstoff ein gutes Mittel gegeben, eine grössere Beimischung von Benzoë nachzuweisen.

1 Thl. Perubalsam löst sich in 2 Thle. Schwefelkohlenstoff bis auf höchstens 16 % harzigen Rückstand,

1 Thl. gereinigter Storax löst sich in 2 Thle. Schwefelkohlenstoff klar auf,

1 Thl. Colophoniumlösung löst sich in 2 Thle. Schwefelkohlenstoff klar und völlig auf,

1 Thl. Copaivabalsam löst sich in 2 Thle. Schwefelkohlenstoff klar und völlig auf,

1 Thl. Ricinusöl löst sich in 2 Thle. Schwefelkohlenstoff klar und völlig auf,

1 Thl. Benzoölösung löst sich in 2 Thle. Schwefelkohlenstoff bis auf 60% Harzrückstand auf.

Constatirt man also, dass der zur Untersuchung vorliegende Perubalsam mehr als 16% harzigen Rückstand beim Lösen in der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff hinterlässt, so liegt eine Beimischung von Benzoölösung wahrscheinlich vor und ist auf eine solche weiter zu prüfen.

#### Ausführung der Schwefelkohlenstoff-Probe.

In einen genau tarirten Probireylinder wird genau 1,0 g. Perubalsam gewogen, dann giebt man 2,0 g. Schwefelkohlenstoff hinzu, verschliesst die Oeffnung des Cylinders mit dem Daumen und schüttelt kräftig um. Nach kurzer Frist wird die Flüssigkeit von dem (fest an das Glas abgesetzten) Harze klar abgegossen und letzteres mit etwas Schwefelkohlenstoff abgespült, worauf man den Glascylinder mit dem rückständigen Harze in ein Gefäss mit siedendem Wasser einstellt. Nach dem völligen Abdunsten des anhaftenden Schwefelkohlenstoffs bestimmt man das Gewicht desselben und erfährt durch Subtraction der Tara die Menge des ungelöst gebliebenen Harzes.

Controlversuche. Von 4 Proben unverfälschten Perubalsams hinterliess die erste 15%, die zweite 14%, die dritte 11%, die vierte 16% Rückstand beim Auflösen in Schwefelkohlenstoff. Gepulvertes Benzoëharz giebt an Schwefelkohlenstoff nur seine Benzoësäure ab; 1 g. Benzoölösung, deren Benzoëgehalt 75% betrug, gab an 2 g. Schwefelkohlenstoff 0,12 gelbliche Benzoësäure ab, der ungelöste Rückstand betrug, bei 100° getrocknet, 0,60 g. — 1 g. einer Mischung aus gleichen Thln. Perubalsam und Benzoölösung hinterliess 0,38 g. unlöslichen Rückstand, wovon 0,08 auf den halben Gramm Perubalsam und 0,30 auf den halben Gramm Benzoölösung zu rechnen ist.

3) Das Petrolbenzin entzieht dem Perubalsam einen hellgelblichen Balsam, der wohl hauptsächlich aus Cinnamëin (zimmt-

saures Benzyl) besteht. Bei der Verseifung desselben mittelst alkoholischer Natronlauge gewinnt man neben zimmtsäurem Natron den Benzylalkohol, leicht kenntlich an seinem intensiven Hyazinthengeruch.

Bei wiederholtem Schütteln des Perubalsams mit der mehrfachen Menge Benzin lässt sich ihm nahezu die Hälfte entziehen; etwas mehr als die Hälfte des Balsams bleibt ungelöst zurück. 1 g. reiner Perubalsam hinterliess bei viermaligem Schütteln mit je 3—4 g. Benzin einen Rückstand, der bei 100° getrocknet 0,51 g. betrug; die abgegossene Lösung hinterliess nach dem Eindampfen 0,49 g. helles Cinnamain. In einigen anderen Fällen ward der lösliche Bestandtheil etwas geringer gefunden, da die Schüttelung mit Benzin nicht so lange fortgesetzt worden war. Man kann im Allgemeinen festhalten, dass bei hinreichender Behandlung mit Benzin die Hälfte des Perubalsams sich auflöst, die andere Hälfte ungelöst bleibt.

Die Prüfung stellt man in ähnlicher Weise wie die vorhin beschriebene Schwefelkohlenstoffprobe an, nur mit dem Unterschiede, dass der Balsam mindestens viermal mit der je 3—4fachen Menge Benzin zu schütteln ist. Die vereinigten Auszüge lässt man in einer genau tarirten Porzellanschale erst an freier Luft eindunsten, dann stellt man dieselbe über ein Gefäss mit heissem Wasser, bis keine weitere Gewichtsabnahme mehr wahrgenommen wird. Bemerkt muss jedoch werden, dass die Porzellanschale nicht zu klein sei, andernfalls beim Verdunsten ein Theil des Cinnamöls sich über den Rand der Schale nach deren Aussenfläche hinzieht und leicht verloren geht.

Perubalsam giebt an Benzin die Hälfte ab;

Gerein. Storax - - - etwa ein Drittel ab;

Benzoölösung - - - nur 12% ab;

Colophoniumlösung - - über die Hälfte (40% des Harzes) ab;

Copaivabalsam - - - alles ab;

Ricinusöl - - - alles ab.

Findet man also, dass der fragliche Balsam mehr als 50% an Benzin abgiebt, so ist eine Beimischung von Copaivabalsam resp. Ricinusöl ins Auge zu fassen.

Controlversuche: 1 g. eines mit 30% Copaivabalsam versetzten Perubalsams gab an Benzin bei viermaligem Schütteln 0,65 g. ab.

1 g. eines mit 23% Ricinusöl versetzten Perubalsams gab bei viermaligem Schütteln an Benzin 0,60 g. ab.

### B. Verhalten des Perubalsams zu Aetzkalk.

Mischt man den Perubalsam mit trockenem Kalkhydrat, so erfolgt keine Verseifung resp. Zersetzung des in ihm enthaltenen Cinnameins; auch bei einem Wasser- oder Weingeistzusatze tritt dieselbe nicht ein. Aus der Mischung extrahirt man mittelst Benzin das Cinnamein, dessen Menge ich bei einer grossen Zahl von Versuchen mit den verschiedenen mir zu Gebote stehenden Perubalsamen stets constant zu 41% der angewendeten Menge Balsam bestimmte. Erschöpft man den Rückstand, welchen Benzin ungelöst gelassen, darauf mit Aether, so löst derselbe etwa 14% Styracin auf, welches er bei seiner Verdunstung als Balsam zurücklässt. Dieses Styracin unterscheidet sich vom Cinnamein durch seine Schwerlöslichkeit in kaltem Weingeist, sowie dadurch, dass es bei seiner Verseifung mit weingeistiger Natronlauge keinen Benzylalkohol (an seinem Hyazinthgeruche wahrnehmbar!), sondern Cinnamylalkohl neben zimmtsauerm Natron liefert.

Der gereinigte Storax verhält sich bei ähnlicher Behandlung dem Perubalsam völlig analog, giebt aber etwas weniger Cinnamein an Benzin, jedoch um so mehr Styracin an Aether ab.

Colophonium- und Benzoölösung binden sich in solcher Weise beim Maceriren mit Kalkhydrat, dass Benzin nachher fast gar nichts aus der Masse extrahirt. Dagegen lässt sich das Ricinusöl vollständig durch Benzin entziehen, sofern kein Wasserzusatz stattgefunden hat; digerirt man aber das Ricinusöl mit dem Kalkhydrat unter öfters wiederholtem Wasserzusatz, während längerer Stunden im Wasserbade, so erfolgt die Verseifung, und Benzin löst dann kein Oel mehr aus der Masse auf. Ein Aehnliches gilt für den Copaivabalsam, dessen Harz sich bei längerer Maceration mit Aetzkalk, am besten bei Wasserzusatz, vollständig an den Kalk bindet, sodass das Benzin später nur noch das ätherische Oel des Copaivabalsams auflöst.

Nach mehrstündiger Digestion mit Aetzkalk und Wasser giebt:

- |                           |                     |
|---------------------------|---------------------|
| 1 g. Perubalsam an Benzin | 0,41 g. ab,         |
| 1 g. gerein. Storax -     | 0,35 g. ab,         |
| 1 g. Copaivabalsam        | sein äther. Oel ab, |

- 1 g. Ricinusöl an Benzin fast nichts ab,
- 1 g. Benzoölösung an Benzin fast nichts ab,
- 1 g. Colophoniumlösung an Benzin fast nichts ab.

### Ausführung der Aetzkalk-Probe.

Man wägt genau 1,00 g. Balsam auf ein grösseres Uhrglas, giebt 0,30 — 0,40 trocknes Kalkhydrat (erhalten durch Löschen von gebranntem Kalk mit der Hälfte Wasser) hinzu, mischt mit einem Glasstabe gut durch einander und lässt etwa zwei Stunden in gewöhnlicher Temperatur stehen.

Soll die Probe mit Zuziehung von Wasser ausgeführt werden, so giebt man zu 1 g. Balsam und 0,3 — 0,4 Aetzkalk noch einige Tropfen Wasser und digerirt die mit einem Uhrglas bedeckte Mischung drei bis vier Stunden lang auf dem Dampfbade, unter häufiger Ergänzung des Wassers.

Schliesslich zerdrückt man die Masse mit dem Glasstabe und rührt sie zu oft wiederholten Malen mit Benzin an, bis der Rest pulverig geworden und nach dem Austrocknen nichts Fettiges mehr zeigt. Die gemischten Auszüge werden filtrirt und in einer geräumigen, zuvor genau tarirten Porzellanschale an der Luft verdunsten gelassen, worauf man letztere ins Wasserbad (bei 100°) so lange stellt, bis kein weiterer Gewichtsverlust mehr stattfindet.

Diese Prüfungsmethode eignet sich weniger zur Erkennung der Verfälschungsmittel, besitzt aber grossen Werth bei deren quantitativer Bestimmung, weshalb später oft auf sie zurückgegriffen werden soll.

### C. Verhalten des Perubalsams zu Aetzammoniak.

Schüttelt man eine ätherische Lösung des Perubalsams mit Aetzammoniakflüssigkeit (Salmiakgeist) von 0,960 spec. Gew., so erhält man zwei gelblich-bräunliche Schichten, zwischen denen bräunliche Flocken schwimmen. Die obere Schicht ist die ätherische Lösung des Balsams und hinterlässt, für sich abgetrennt, nach dem Verdunsten etwa 80 % des angewendeten Perubalsams als einen braunen Balsam. Die zwischen beiden Flüssigkeitsschichten schwimmende unbedeutende Harzmasse haftet zum Theil auf der Glaswandung fest an. Die untere, ammoniakalische Schicht, von der oberen Schicht, wie von der ausgeschiedenen Harzmasse

abgetrennt, trübt sich beim Uebersäuern mit verdünnter Essigsäure weisslich, wird aber beim darauffolgenden Aufkochen fast klar, um beim späteren Erkalten wieder durch Abscheidung der Zimmtsäure sich zu trüben, ohne jedoch einen festen Bodensatz zu liefern.

Es hat hiernach der Salmiakgeist dem Perubalsam die freie Zimmtsäure entzogen, aber auf seine übrigen Bestandtheile keinen weiteren Einfluss ausgeübt.

In ganz ähnlicher Weise verhält sich die Benzoölsäure, sie giebt an die ätherische Schicht den grössten Theil ihres Harzes ab, während die wässrige Schicht die Benzoölsäure aufnimmt und sich beim Uebersättigen mit Essigsäure und Aufkochen nur schwach trübt.

Ricinusöl geht so vollständig in die obere, ätherische Schicht über, dass die ammoniakalische Schicht beim Uebersäuern kaum ein Oeltröpfchen abscheidet.

Colophoniumlösung und Copaivabalsam binden aber ihr Harz an das Ammoniak, sodass die untere Schicht beim Uebersäuern und Aufkochen viel festes Harz nach oben abscheidet.

Gereinigter Storax lässt gar keine Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten zu, sondern liefert eine steife, gleichförmige Gallerte, die kaum aus dem Glase fliesst.

#### Ausführung der Salmiakgeist-Probe.

In einen (graduirt)en Probircylinder wird genau 1,00 g. des Balsams eingewogen, dann giesst man 3 Cubikcentimeter (2 g.) Aether hinzu und löst darin den Balsam durch gelindes Umschütteln. Darauf giebt man 2 Cubikcentimeter (2 g.) officinelle Aetzammoniakflüssigkeit hinzu, schüttelt das Ganze kräftig durcheinander, den Cylinder mit dem Daumen verschliessend, und stellt einige Augenblicke bei Seite, um die Trennung der Flüssigkeit in zwei Schichten abzuwarten. Ist diese Scheidung erfolgt, giesst man das Ganze in einen kleineren Trichter und trennt die untere, wässrige Schicht von der oberen, ätherischen. Erstere lässt man in einen grösseren Probircylinder, letztere in eine genau tarirte, nicht zu kleine Porzellanschale abfliessen. Während man die Porzellanschale zum Verdunsten des Aethers an einen luftigen Ort stellt, übersättigt man die ammoniakalische Flüssigkeit mit verdünnter Essigsäure und erhitzt zum Sieden.

Während der reine Perubalsam eine Scheidung der beiden Flüssigkeiten zulässt, bewirkt der gereinigte Storax eine Gelatinirung der Mischung, welche sich bei einem 50 % betragenden Storaxgehalte gar nicht mehr scheidet; bei weniger Storax findet zwar noch eine Scheidung statt, in der ätherischen Schicht sieht man aber gelatinöse Klümpchen schwimmen, welche sich am besten beim Ausfliessen erkennen lassen.

Während ferner beim reinen Perubalsam die abgesonderte untere, ammoniakalische Schicht beim Uebersäuern mit Essigsäure und darauf erfolgendem Aufkochen nur ganz unbedeutend trübe erscheint, auch beim Erkalten keinen Bodensatz absetzt, scheidet bei einem mit Copaivabalsam oder Colophonium verfälschten Balsam die untere Flüssigkeitsschicht nach dem Uebersäuern und Aufkochen mehr oder weniger festes Harz ab.

Controlversuche: 1,0 g. reiner Perubalsam lieferte 0,79 g. braunen Balsam aus der oberen Schicht; 0,11 g. festes Harz hatte sich zwischen beiden Schichten schwimmend abgeschieden; die ammoniakalische Schicht gab beim Uebersäuern 0,10 g. Zimmtsäure mit etwas Harz.

1,0 g. Perubalsam mit 25 % gereinigten Storax liess in der oberen, ätherischen Schicht grössere gelatinöse Brocken erscheinen, die sich leicht isoliren liessen.

1,0 g. Copaivabalsam gab beim Uebersäuern und Aufkochen der unteren Schicht 0,54 g. festes Harz; die obere Schicht hinterliess nach dem Eindunsten 0,42 g. ätherisches Oel mit starkem Geruche nach Copaivabalsam. (Ein kleiner Verlust an ätherischem Oele war nicht zu vermeiden). — Ein mit 25 % desselben Copaivabalsam versetzter Perubalsam gab aus 1,00 g.: 0,15 g. festes Harz (mit etwas Zimmtsäure aus dem Perubalsam); die obere Schicht hinterliess nach dem Eindunsten 0,66 g. Balsam, der deutlich den Geruch des Copaivabalsams an sich trug und beim vorsichtigen Erhitzen, bis dieser Geruch verschwunden war, 0,55 g. zurückliess — ein Rückstand, der 73 % (statt 75 %) Perubalsam entspricht.

1,0 g. Colophoniumlösung (mit 60 % festem Harze) gab aus der unteren Schicht nach dem Uebersäuern und Aufkochen 0,52 g. einer festen Harzmasse. Die obere Schicht hinterliess 0,06 g. — 1,0 g. eines mit 30 % derselben Colophoniumlösung versetzten Perubalsams gab aus der unteren Schicht in gleicher Weise 0,15 g. festes Harz, und 0,59 g. Balsam aus der oberen Schicht nach dem Eindunsten.



#### D. Verhalten des Perubalsams zur conc. Schwefelsäure.

Mischt man Perubalsam mit mindestens gleichviel concentrirter Schwefelsäure, so erhitzt sich die Masse, schwärzt und verdickt sich; wäscht man sie darauf zuerst mit heissem, später mit kaltem Wasser aus, so wird sie zuerst plastisch, nach dem Erkalten aber fest und spröde. Plattet man sie flach aus, trocknet sie mit Fließpapier oberflächlich ab, zerbricht sie und übergiesst die Stücke in einem Probircylinder mit der mehrfachen Menge Aether, so erfolgt vollständige Lösung in kurzer Zeit.

Arbeitet man mit kleinen Mengen, mit 1—2 g. Perubalsam, so beobachtet man beim Mischen weder eine Geruchsentwicklung, noch Aufschäumen oder Ausstossung von Dämpfen. Bei grösseren Mengen nimmt man aber diese Erscheinungen wahr, unter Entbindung von schwefliger Säure.

Wendet man diese Prüfungsmethode auf die in Rede kommenden Verfälschungsmittel an, so nimmt man bei Anwendung kleiner Mengen — von 1,0 g. — derselben ganz ähnliche Erscheinungen wie beim echten Perubalsam wahr; nur beim Copaivabalsam erfolgt selbst bei den kleinsten Mengen starkes Aufschäumen und Entbindung weisser Dämpfe mit schwefliger Säure. Beim Colophonium, der Benzoë, dem Storax und Ricinusöl treten diese Erscheinungen erst bei 2 g. übersteigenden Mengen derselben ein. Hält man also genau die Grenze von 1,0 g. Balsam ein, so lässt das Eintreten von Aufschäumen und schwefliger Säure entschieden auf die Anwesenheit von Copaivabalsam schliessen.

Die ausgewaschene schwefelsaure Harzmasse ist dann völlig in Aether löslich, sobald keine Benzoë oder Storax zugegen ist. Hat man aber mit kleinen Quantitäten gearbeitet, bei denen keine Reduction der Schwefelsäure eingetreten ist, also bei Anwendung von 1 g. Balsam und 1 g. conc. Schwefelsäure, so lässt sich beim Storax, wie bei der Benzoë nur eine theilweise Löslichkeit der ausgewaschenen und oberflächlich abgetrockneten Masse in Aether constatiren.<sup>1</sup>

---

1) Ich muss diese Thatsache trotz einiger Anfechtungen, die sie erlitten, im ganzen Umfange aufrecht erhalten, da meine jüngst angestellten vielfachen Versuche sie stets bewahrheitet haben.  
D. Verf.

Nach der Mischung von 1 g. Substanz mit 1 g. conc. Schwefelsäure und darauf erfolgtem Auswaschen mit heissem, später mit kaltem Wasser, erhält man:

- bei Perubalsam eine feste, spröde, vollkommen in Aether lösl. Masse
- |                 |     |     |
|-----------------|-----|-----|
| - Copaivabalsam | do. | do. |
| - Colophonium   | do. | do. |
- gereinigtem Storax eine feste, spröde, in Aether nur theilweise lösliche Masse
- |          |     |     |
|----------|-----|-----|
| - Benzoi | do. | do. |
|----------|-----|-----|
- Ricinusöl eine fettig-schmierige, in Aether vollkommen lösl. Masse.

Die schmierige Beschaffenheit, welche Ricinusöl der schwefelsauren Harzmasse ertheilt, weist mit Sicherheit die Gegenwart dieses Oeles nach. Bei sämmtlichen übrigen genannten Stoffen besitzt der ausgewaschene Rückstand eine plastische oder sogar bröckelige Beschaffenheit und erhärtet beim Erkalten völlig.

#### Ausführung der Schwefelsäure-Probe.

Man wiegt auf ein grösseres Uhrglas oder in ein kleines Porzellanschälchen 1,00 g. des Balsams, dazu dann 1,00 — 1,50 g. conc. Schwefelsäure, und mischt mit einem Glasstabe die Flüssigkeiten gut durcheinander, wohl darauf achtend, ob die Masse stark aufschäume und schwefligsaure Dämpfe abgebe. Nach dem Abkühlen giebt man reichlich heisses Wasser zur Masse, das Auswaschen derselben mit dem Glasstabe unterstützend, wiederholt dies mehrmals und geht dann zu kaltem Wasser über; ist dabei die Masse plastisch geworden, so knetet man sie zwischen den Fingern in einer Schale mit vielem kalten Wasser oder unter einem Wasserstrahle aus einem Krähnchen. Dann plattet man die Masse flach aus und legt sie auf eine Schicht Fliesspapier, sie zu mehreren Malen wendend, damit sie allseitig abgetrocknet werde. Die oberflächlich abgetrocknete Masse wird schliesslich zerbröckelt und in einem Probircylinder mit 4—5 g. Aether übergossen, wobei man zu constatiren hat, ob nach kurzem Stehen und öfterem Umschwenken völlige Lösung eintritt oder ob ein dunkler Rückstand bleibt. Im letzteren Falle sammelt man ihn auf einem kleinen Filter und wäscht ihn wiederholt mit Aether ab, so lange derselbe noch gefärbt abfließt. Schliesslich bringt man das Ungelöste vom Filter auf ein genau tarirtes Uhrglas, trocknet es über siedendem Wasser und bestimmt sein Gewicht.

Controlversuche: 1,00 g. eines mit 25 % Copaivabalsam vermischten Perubalsams liess beim Zumischen von 1,00 g. conc. Schwefelsäure deutlich schweflige Säure wahrnehmen und schäumte, unter Ausstossung weisser Dämpfe.

1,00 g. eines mit 25 % Ricinusöl vermischten Perubalsams lieferte nach dem Zumischen von 1,00 g. conc. Schwefelsäure eine schmierige Masse, die auch nach dem Auswaschen schmierig blieb und nicht erhärtete.

1,00 g. eines mit Colophonium resp. Benzoë resp. Storax versetzten Perubalsams schäumte beim Zumischen von 1,00 Schwefelsäure nicht, gab keine schweflige Säure ab und hinterliess nach dem Auswaschen ein sprödes Harz.

1,00 g. Benzoölösung mit 64 % Benzoë liess nach der Zumischung von 1,00 Schwefelsäure, Auswaschen und Behandlung mit Aether 0,32 g. ungelöst. — 1,00 Benzoölösung mit 75 % Benzoë ergab in gleicher Weise 0,36 g. Rückstand. — 1,00 Perubalsam mit 40 % Benzoölösung hinterliess 0,10 g. in Aether ungelösten Rückstand.

1,00 g. gereinigter Storax liess nach der Zumischung von 1,20 conc. Schwefelsäure, Auswaschen und Behandlung mit Aether 0,16 g. ungelöst; bei Anwendung von 1,50 Schwefelsäure betrug dieser Rückstand 0,18; bei 2,00 Schwefelsäure betrug er 0,23 g.

1,00 ungereinigter Storax (*Styrax liquidus*) hinterliess in derselben Weise behandelt, 0,31 g. in Aether unlöslichen Rückstand.

#### Untersuchung des in Aether ungelösten Rückstandes.

Wird der auf dem Filter mit Aether vollständig ausgewaschene Rückstand, welchen die schwefelsaure Harzmasse hinterlassen, mit Weingeist übergossen, so löst er sich, sofern er von der Benzoë herrührt, darin vollständig auf. Rührt er dagegen von Storax her, so hinterlässt er einen geringen weissen Rückstand, welchen E. Mylius Styrogenin benannte, analysirte und für den er die Formel  $C^{26}H^{40}O^3$  aufstellte. Ich hatte diesen interessanten Körper zuerst wahrgenommen und über ihn einige Mittheilungen in der pharmac. Zeitung 1881 gemacht.

Besser als Weingeist erreicht man die Isolirung dieses Styrogenins durch Auswaschen des vom Aether hinterlassenen Rückstandes mittelst Aceton. Dieses löst in gleicher Weise den von Benzoë herrührenden Rückstand vollständig, den von Storax her-

rührenden bis auf das Styrogenin. Mit Leichtigkeit wäscht das Aceton die dunkelfarbigten Parthien des Rückstandes aus und lässt das Styrogenin als weisses Pulver auf dem Filter. Da das Styrogenin in Wasser, Weingeist, Aether, Aceton, Alkalien u. a. unlöslich, in Chloroform aber leicht löslich ist, gelingt seine Reindarstellung vollkommen, wenn man nach dem Auswaschen mit Aceton (resp. Weingeist) das zurückbleibende weisse Pulver auf dem Filter mit kleineren Mengen Chloroform übergiesst, das Ablaufende auf einem Uhrglase sammelt und verdunsten lässt. Dabei erhält man das Styrogenin in mikroskopischen Krystallen, welche theils mehr tafelförmig, theils mehr spiessig, aber stets prismatisch und mit zwei aufgesetzten Flächen zugespitzt erscheinen und sternförmig gruppirt sind.

Bei Anwendung grösserer Mengen Storax wird kein Styrogenin erhalten, da die dabei eintretende Reduction der Schwefelsäure die Zersetzung des Storax andere Wege einschlagen lässt. Aber bei Mengen, welche 1—2 g. nicht übersteigen, lieferte mir der Storax stets Styrogenin. Nothwendig dazu ist die Erfüllung der zweiten Bedingung: dass die Menge der conc. Schwefelsäure niemals geringer genommen werden darf, als wie die des Balsams. Auch fand ich durch zahlreiche Versuche,<sup>1</sup> dass nicht allein der in Petrolbenzin lösliche Bestandtheil des Storax (welcher dessen Cinnamein enthält) Styrogenin liefert, als wie auch der in Benzin nicht lösliche (das Styraein enthaltende) Theil desselben. Stets gab der Storax 6—7 % Styrogenin.

Hat also ein Perubalsam bei der Schwefelsäureprobe einen in Aether unlöslichen Rückstand hinterlassen, so wasche man ihn mit Weingeist, besser noch mit Aceton, hinreichend aus; löst sich der Rückstand darin vollständig auf, so liegt eine Verfälschung mit Benzoë, lässt er aber ein weisses Pulver zurück, so liegt eine solche mit Storax vor. Man löst alsdann dieses Pulver in Chloroform und lässt es krystallisiren.

#### Controlversuche.

1,00 g. gereinigter Storax gab nach dem Zumischen von:

---

1) Entgegen der Mittheilung des Herrn E. Mylius in der pharm. Centralhalle. No. 8. d. J.

	in Aether unlöslich Styrogenin	
1,00 conc. Schwefelsäure . . . . .	0,10 g.	0,06 g.
1,20 - - - . . . . .	0,16 -	0,07 -
1,50 - - - . . . . .	0,18 -	0,07 -
2,00 - - - . . . . .	0,23 -	0,06 -
1,00 des in Benzin ungelösten Theils des Storax gab mit 1,50 Schwefelsäure	0,16 -	0,06 -
1,00 des in Benzin löslichen Theils des Storax gab mit 1,40 Schwefelsäure		0,07 -
1,00 Balsam aus gleichen Th. Perubalsam u. ger. Storax gab mit 1,50 Schwe- felsäure . . . . .		0,04 -

### Gang der qualitativen Untersuchung des Perubalsams.

1) Man bestimme das specifische Gewicht des Balsams — es darf nicht unter 1,135 gehen; anderenfalls können sämtliche, in Frage stehende Verfälschungsmittel zugegen sein.

2) Man schüttele 1,00 g. Balsam zu 4 bis 5 Malen mit der mehrfachen Menge Petrolbenzin — dasselbe darf nicht mehr als 0,5 g. aufnehmen resp. nach dem Verdunsten zurücklassen; anderenfalls liegen Beimischungen von Ricinusöl oder Copaivabalsam wahrscheinlich vor. Letzteres verräth sich durch den Geruch des Copaivabalsamöls.

3) Man löse 1,00 g. Balsam in der mehrfachen Menge Schwefelkohlenstoff und bestimme das Ungelöste (bei 140° getrocknet). — Das Ungelöste darf nicht mehr als 0,16 g. betragen; anderenfalls ist eine Beimischung von Benzö wahrscheinlich.

4a) Man mische 1,00 Balsam mit 1,00—1,20 g. conc. Schwefelsäure — tritt Aufschäumen und der Geruch nach verbrennendem Schwefel ein, so ist die Beimischung von Copaivabalsam wahrscheinlich. (Bestätigung durch die 3. und 5. Probe.)

b) Nach dem Erkalten der Mischung wasche man sie zuerst mit heissem, dann mit kaltem Wasser aus — der Rückstand muss plastisch, später hart und spröde sein; schmierige Beschaffenheit zeigt die Beimischung von Ricinusöl an. (Bestätigung durch die 3. Probe.)

c) Die mit Fliesspapier oberflächlich abgetrocknete, ausgewaschene Harzmasse werde in mehreren Gramm Aether gelöst — es muss völlige Lösung eintreten; verbleibt ein unlöslicher Rückstand, so liegt eine Beimischung von Benzö oder Storax vor.

Man übergiesse den in Aether unlöslichen Rückstand mit starkem Weingeist (besser noch mit Aceton); löst er sich darin völlig, so ist die Beimischung Benzoë, im Falle bei der 2. Probe der Schwefelkohlenstoff mehr als 16 % des Balsams ungelöst liess. Bleibt aber beim Behandeln mit Weingeist (resp. Aceton) ein weisses, in Chloroform leicht lösliches Pulver, welches bei dessen Verdunsten in mikroskopischen Krystallen anschiesst, so ist Storax zugegen. (Bestätigung durch die 5. Probe).

5) Man löse 1,00 g. Balsam in 3,0 g. Aether und schüttele diese Flüssigkeit mit 2,0 g. offic. Aetzammoniak — es darf keine Gelatinirung der Mischung eintreten oder gelatinöse Brocken in der ätherischen Schicht zu erkennen sein; anderenfalls ist Storax zugegen. (Bestätigung durch die 4. Probe.) Vielmehr muss die Mischung sich leicht in zwei Schichten trennen, deren untere man mittelst eines Trichters abscheidet, mit Essigsäure übersättigt und zum Sieden erhitzt; hierbei darf nur eine geringe Trübung eintreten; die Ausscheidung einer festen Harzmasse zeigt Copaivabalsam resp. Colophonium an. Bei ersterem erfolgt in der 4. Probe die angegebene Reaction, auch giebt der bei der 2. Probe gewonnene Auszug, nach dem Verdunsten des Benzins, deutlich den Geruch nach Copaivabalsamöl, während Colophonium demselben keinen besonderen Geruch ertheilt.

## Die quantitative Bestimmung der Verfälschungen.

### I. Die Bestimmung beigemischter Benzoë.

1) Die Beimengung von Benzoëlösung erhöht den in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Bestandtheil des Perubalsam über 16 % hinaus und zwar um den ganzen Betrag des Benzoëharzes (ausschliesslich der dasselbe begleitenden Benzoësäure). Hierauf lässt sich eine Methode zur Bestimmung etwa beigemischter Benzoë gründen. Verfährt man in der bei der Schwefelkohlenstoff-Probe oben angegebenen Weise, so findet man in dem ungelösten Rückstand die Summe des Benzoëharzes und des (geringen) in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Bestandtheiles des Perubalsams, welcher nach mehrfachen Analysen 16 % des letzteren nicht übersteigt.

Beispiel: 1 g. Balsam aus gleichen Theilen Perubalsam und einer Benzoëlösung mit  $\frac{3}{4}$  Harzgehalt gemischt, hinterliess bei der Behandlung mit Schwefelkohlenstoff 0,38 g. Rückstand (bei 100° getrocknet); hiervon rechnen sich 0,08 g. auf den halben Gramm

Perubalsam und 0,30 g. auf den Harzgehalt des halben Gramm Benzoölösung.

2) Eine zweite Methode der Bestimmung beigemischter Benzoësäure gründet sich darauf, dass alsdann der mit conc. Schwefelsäure behandelte Balsam sich nach dem Auswaschen nur unvollständig in Aether löst. Der ungelöste Rückstand beträgt etwa die Hälfte des Benzoëharzes oder ein Drittel der Benzoölösung.

Beispiel: 1,00 g. eines Perubalsams mit 14 % Benzoölösung liess bei der Behandlung des schwefelsauren Rückstandes mit Aether: 0,05 g. ungelöst, was auf 10 % Benzoë resp. 13 — 14 % Benzoölösung hinweist.

3) Die directe Bestimmung des Perubalsams in einer mit Benzoë verfälschten Waare geschieht durch oft wiederholtes Schütteln mit Petrolbenzin, welches nahezu die Hälfte des Perubalsams, sowie die der Benzoë angehörende Benzoësäure auflöst.

Mischt man 1 g. des Balsams mit 0,30 g. Kalkhydrat, und lässt eine Stunde stehen, so löst das Benzin nur 41 % des vorhandenen Perubalsams auf, sodass sich die Menge des letzteren aus dem Verdunstungsrückstand nach dem Verhältniss 41 : 100 leicht berechnen lässt.

Beispiel: Aus einem mit 14 % Benzoölösung vermischten Balsam löste Benzin nach Maceration mit Kalkhydrat 35 % Cinnamēin, was (nach der Proportion  $41 : 100 = 35 : x$ ) 85,3 % Perubalsam anzeigt.

## II. Die Bestimmung von beigemengtem gereinigten Storax.

Da der gereinigte Storax fast aus den nämlichen Substanzen (Styracin, Cinnamēin, Zimmtsäure) besteht, wie der Perubalsam, nur mit überwiegendem Styracin, so bietet eine Bestimmung des zur Verfälschung dienenden Storax ungemein viele Schwierigkeiten und lässt sich nur durch die Darstellung und Wägung des Styrogenins ausführen.

Man mische also 1,00 — 2,00 g. des Balsams mit der gleichen Menge conc. Schwefelsäure, wasche nach dem Erkalten die Masse mit heissem, später mit kaltem Wasser aus, trockne sie oberflächlich mit Fliesspapier ab, übergiesse sie mit der mehrfachen Menge Aether, süsse das Ungelöste auf einem kleinen Filter mit Weingeist (besser mit Aceton) aus, bis derselbe farblos abfließt, gebe

dann geringe Quantitäten Chloroform auf das Filter und lasse dasselbe auf einem genau tarirten Uhrglase verdunsten. Das restirende weisse Styrogenin beträgt etwa 7 % des im angewendeten Balsam vorhandenen Storax.

Beispiel: 1,00 Balsam aus gleichen Theilen Perubalsam und gerein. Storax lieferte 0,04 g. Styrogenin, was auf stark die Hälfte Storax hindeutet.

### III. Die Bestimmung beigemischten Colophoniums.

1) Die directe Bestimmung des Colophoniums gelingt durch Schütteln der ätherischen Balsamlösung mit officineller Aetzammoniakflüssigkeit in der oben angegebenen Weise und Ausscheidung des von letzterer aufgenommenen Harzes durch Uebersättigen mit Säure.

1 g. Balsam wird in 2—3 g. Aether gelöst und mit 2 g. Aetzammoniakflüssigkeit geschüttelt; nach dem Abtrennen wird die untere Schicht mit verdünnter Essigsäure übersättigt und aufgekocht. Dabei scheidet sich ein festes Harz aus, welches bei 100° getrocknet wird und  $\frac{7}{8}$  des vorhandenen Colophoniums beträgt.

Beispiel: 1 g. eines mit 23 % Colophoniumlösung (welche 60 % Colophonium enthielt) vermischten Balsams ergab 0,115 g. festes Harz aus der ammoniakalischen Flüssigkeitsschicht. — Dieses Quantum ist  $\frac{7}{8}$  von 0,13, welche Zahl nach dem zu 60 % angegebenen Harzgehalte der Colophoniumlösung auf 0,22 g. d. i. 22 % der letzteren hinweist.

2) Die directe Bestimmung des vorhandenen Perubalsams geschieht durch Maceration des fraglichen Balsams mit Aetzkalk und Extraction durch Benzin, ganz in der bei der Bestimmung der Benzoë angegebenen Weise.

Beispiel: 1 g. des obigen, 23 % Colophoniumlösung enthaltenen Balsams gaben, mit 0,3 Aetzkalk macerirt, an Benzin 0,32 g. Cinnamein ab, welches Quantum 0,78 g. Perubalsam entspricht (nach dem Verhältniss 41 : 100).

### IV. Die Bestimmung beigemischten Ricinusöls.

Die directe Bestimmung des Ricinusöls wollte mir nicht gelingen, da es sich durch kein eigenes Lösungsmittel vom Perubalsam abtrennen lässt. Auch kommt man nicht durch Verseifungsmethoden mittelst weingeistiger Alkalilaugen zum Ziele; ebenso wenig



realisirte sich die Hoffnung, dem mit concentrirter Schwefelsäure gemischten Balsam nach dem Auswaschen durch Behandlung mit Benzin das Ricinusöl entziehen zu können; das Oel erleidet nämlich beim Mischen mit concentrirter Schwefelsäure eine solche Zersetzung, dass es sich nicht mehr in Benzin löst! Man kann folgenderweise verfahren:

1) Zunächst bestimmt man die Menge des Cinnameins mit dem Ricinusöle, sodann diejenige des Cinnameins ohne das Ricinusöl. Beides geschieht durch Behandlung von je 1,00 g. des Balsams mit 0,30 g. Aetzkalk. Wird diese Mischung zunächst 1 Stunde ohne Wasserzusatz macerirt und dann mit Benzin erschöpft, so löst sich das Ricinusöl mit sammt dem (41 % des Perubalsams betragenden) Cinnamein. Sodann wird eine zweite Mischung mit Wasserzusatz längere Stunden über siedendem Wasser digerirt) wobei Verseifung des Oeles (aber nicht des Balsams) eintritt; Benzin löst dann nur das Cinnamein des Perubalsams. Die Differenz beider Resultate giebt die Menge des Ricinusöles direct an; aus dem Cinnamein berechnet sich auch leicht die Quantität des Perubalsams. Die Genauigkeit der Resultate hängt jedoch ganz davon ab, wie vollständig die Verseifung des Oeles durchgeführt worden ist.

2) Einfacher ist es, den Balsam durch 4—5mal wiederholtes Schütteln mit Benzin zu extrahiren und dann sowohl durch Verdunsten der Lösung die löslichen, wie durch Trocknen des Ungelösten die unlöslichen Bestandtheile des Balsams zu bestimmen. Erstere enthalten nahezu die Hälfte des Balsams mit dem Ricinusöle; dagegen betragen letztere stark die Hälfte des vorhandenen Perubalsams. Durch Subtraction des Ungelösten vom Gelösten findet man nahezu die Menge des Ricinusöles.

Beispiel: Ein Gramm mit 23 % Ricinusöl versetzten Balsams liess bei viermaligem Schütteln mit Benzin 0,40 g. ungelöst — was auf nahezu 80 % Perubalsam hindeutet; das Benzin hinterliess nach dem Verdunsten 0,60 g. öligen Rückstand, welche Menge auf etwas über 20 % Ricinusöl hinweist. ( $0,60 - 0,40 = 0,20$ .)

#### V. Die Bestimmung beigemischten Copaivabalsams.

1) Man bestimmt die Menge des Perubalsams direct durch Digestion des fraglichen Balsams mit Aetzkalk und Wasser, worauf man nach einigen Stunden die Masse mit Benzin vollständig

erschöpft und die filtrirte Flüssigkeit verdunsten lässt. Zunächst erhält man hierbei das, 41 % des Perubalsam betragende Cinnamäin mit dem Copaivabalsamöl. Zur Verflüchtigung des letzteren wird die Schale mit dem Rückstand längere Zeit ins Wasserbad gestellt, solange noch eine Gewichtsabnahme sich wahrnehmen lässt; was dann zurückbleibt, beträgt 41 % des vorhandenen Perubalsams. Zugleich constatirt der Gewichtsverlust die Menge des ätherischen Copaivabalsamöles.

2) Die Harzmenge des Copaivabalsams findet man durch die Aetzammoniakprobe ganz in der Weise, wie dies beim Colophonium gezeigt wurde. Hat man hierdurch das Harz gefunden und durch die vorhergehende Probe das ätherische Oel des Copaivabalsams, so resumirt sich die Gesamtmenge des letzteren durch Addition dieser beiden Bestandtheile desselben.

Beispiel: 1 g. eines mit 30 % Copaivabalsam versetzten Perubalsams gab, mit Aetzkalk und Wasser digerirt, an Benzin ab: 0,38 g., welche im Wasserbade 0,27 g. zurückliessen. Also 0,11 g. für das verflüchtigte ätherische Oel des Copaivabalsams; ferner weist 0,27 g. Rückstand auf 66 % Perubalsam hin (nach dem Verhältniss 41 : 100). — 1 g. desselben Balsams gab bei der Behandlung mit Aetzammoniakflüssigkeit 0,17 g. festes Harz, welche Menge mit obigen 0,11 g. äther. Oeles zusammen 0,28 g. (28 %) Copaivabalsam bilden.

2) Einfacher und hinreichend genau ist die Methode, den Balsam wiederholt mit Benzin zu schütteln und sowohl das Ungelöste (bei 100° getrocknet) zu wägen, wie die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur einzudunsten. Das Ungelöste beträgt stark die Hälfte des Perubalsams, subtrahirt man es von dem Verdunstungsrückstand, so erhält man nahezu die Menge des Copaivabalsams.

Beispiel: 1,00 eines mit 30 % Copaivabalsam vermischten Perubalsams liess beim Schütteln mit Benzin ungelöst: 0,35 g. — also 70 % Perubalsam; das Benzin hinterliess bei der Verdunstung: 0,65 — also  $0,65 - 0,35 = 0,30$  g. (30 %) Copaivabalsam.

## Ueber das Verhalten des Kaliumpermanganates zur Benzoësäure und einigen andern phenolartigen Verbindungen.

Von Carl Leuken j., Apotheker in Süchteln.

Seit der im November vorigen Jahres veröffentlichten Arbeit Schacht's<sup>1</sup> über das Verhalten des Kaliumpermanganates zu verschiedenen Benzoësäure-Sorten hat sich in unseren Fachblättern eine lebhafteste diesbezügliche Controverse entsponnen. Es würde zu weit führen, den Inhalt der verschiedenen Veröffentlichungen zu wiederholen, und sei deshalb an dieser Stelle nur der chronologischen Zusammenstellung derselben durch Herrn Schneider-Sprottau<sup>2</sup> gedacht.

Nachdem die neue Pharmacopöe jetzt ebenfalls die Anwendung des Kaliumpermanganates zur Prüfung der acidum benzoicum vorschreibt, dürfte es wohl nicht uninteressant sein, auf diesen Gegenstand wieder zurückzukommen.

Die Pharm. fordert, dass „0,1 der Säure in 5 C. C. kochenden Wassers gelöst, nach dem Erkalten mit 16 Tropfen einer halbprocentigen Kaliumpermanganat-Lösung versetzt, nach Verlauf von 8 Stunden farblos erscheine.“

Zur Untersuchung des Werthes dieser Prüfung gab ich je 0,1 verschiedener Säuren in durch eingeriebene Glasstopfen verschliessbare Gläser, fügte 5 C. C. kochenden Wassers hinzu, beförderte durch Einstellen in heisses Wasser die Lösung und liess nach dem Erkalten 16 Tropfen einer halbprocentigen Kaliumpermanganat-Lösung aus einer Glashahnbürette hinzufliessen. (20 Tropfen waren = 1 C. C.)

Ausserdem machte ich eine zweite und dritte Reihe von Versuchen in der Weise, dass ich das Permanganat in saurer und alkalischer Lösung einwirken liess. Die saure Lösung stellte ich dar, indem ich in die noch warme Benzoësäure-Lösung 16 Tropfen verdünnte Schwefelsäure (1 : 4), die alkalische, indem ich 16 Tropfen Natron-Lösung hinzufügte, letztere bereitet durch Auflösen von 1 Thl. durch Alkohol gereinigten Natronhydrats in 4 Thle. Wasser. — Destillirtes Wasser sowohl wie Säure und Natron waren absolut frei von oxydirbaren Verunreinigungen.

1) Archiv der Pharm. 19. S. 321.

2) Pharm. Zeitung 1882. No. 37.

Nachstehendes Schema giebt das Resultat der Prüfungen.

Bezeichnung		Reaction	
der Sorte	der Lösung	direct	nach 8 Stunden
Siam-Benz. s. selbst sublim., weiss . .	neutral	violett, trüb	Flüssigkeit gelblich $\cong$ braun
Siam-Benz. s. selbst sublim., weiss . .	sauer	braunroth	- farblos - -
Siam-Benz. s. selbst sublim., weiss . .	alkalisch	grün	- grünlich - -
Siambenz. selbst subl., gelblich . . . .	neutr.	violett, trüb	- farblos - weiss
Siambenz. selbst subl., gelblich . . . .	sauer	bräunlich	- - - -
Siambenz. selbst subl., gelblich . . . .	alkal.	hellgrün	- - - braun
Toluolbenz. mit $\frac{1}{10}$ Siamharz . . . .	neutr.	violett, trüb	braunroth
Toluolbenz. mit $\frac{1}{10}$ Siamharz . . . .	sauer	braunroth	braunroth
Toluolbenz. mit $\frac{1}{10}$ Siamharz . . . .	alkal.	grün	Flüssigkeit grün $\cong$ braun
Sumatrabenzoesäure subl. . . . .	neutr.	hellbraun	- farblos - weiss
Sumatrabenzoesäure subl. . . . .	sauer	bräunlich	- - - -
Sumatrabenzoesäure subl. . . . .	alkal.	gelblich grün	- - - grau
Rinderharnbenzoës. mit $\frac{1}{10}$ Sumatraharz . . . . .	sublimirt	genau	wie vorstehende
Chemisch reine Bz. aus dem Silbersalz	neutr.	violett	trübviolett
Chemisch reine Benz. aus dem Silbersalz	sauer	violett	violett
Chemisch reine Benz. aus dem Silbersalz	alkal.	violett	dunkelviolett
Pferdeharnbenzoësäure . . . . .	neutr.	violett	braunroth
Pferdeharnbenzoësäure . . . . .	sauer	violett	trübviolett
Pferdeharnbenzoësäure . . . . .	alkal.	grünlich violett	schmutzig grün

Ebenso wie diese beiden letzteren verhielten sich sämtliche übrigen Sorten, nämlich: Rinderharnbenzoësäure, Toluolbenzoës. und sämtliche „e gummi sublimatum“ bezeichneten Handelssorten.

Farblose Lösungen über weissen Bodensätzen gaben ausserdem noch Zimmtsäure und Vanillin.

Wie aus diesen Resultaten ersichtlich, genügte den Anforderungen der Pharmacopöe bloss die gelbliche mit Empyreuma stark durchsetzte zweite Sorte, sowie die Sumatrasäure und mit Sumatraharz sublimirte Harnbenzoësäure. Bei den beiden letzteren macht sich sofort nach Hinzufügung des Permanganates Bittermandelöl-Geruch bemerkbar. Eine aus bester Siam-Benzoë durch Sublimation im Dampfbade bereitete Säure verhielt sich wie No. 1. Beschränkt man daher bei der Anforderung der Pharm. das Entfärbtwerden auf die Flüssigkeit, und lässt eine Grau- bis Braunfärbung des Bodensatzes zu, so ist diese Prüfungsmethode eine ganz gute. — Dennoch würde es falsch sein, auf Grund derselben allein behaupten zu wollen, die untersuchte Säure sei eine wirklich aus Siam-Harz sublimirte. Von der Sumatra-Benzoësäure und deren Sublimations-Gemische selbstverständlich abgesehen, sind noch andere Falsificate denkbar, welche genau die der ächten Siamsäure zukommende Permanganat-Entfärbung zeigen, z. B. ein Gemisch von Toluol-Benzoësäure mit einigen % Zucker.

Es gelingt jedoch leicht, eine solche Verfälschung durch eine Methode zu entdecken, welche zugleich die Abwesenheit resp. den geringeren oder grösseren Empyreuma-Gehalt erkennen lässt. Schüttelt man nämlich einige Krystalle einer sublimirten (Siam- oder Sumatra-) Benzoësäure mit einem Alkali, so erhält man eine je nach dem Gehalt an Empyreuma gelbliche bis bräunliche Lösung. Auf nassem Wege bereitete und künstliche Säuren geben diese Reaction nicht; ich habe sie wenigstens mit den zahlreichen mir zu Gebote stehenden Sorten nicht erhalten.

Ich schlage daher zur Untersuchung, ob eine Säure wirklich aus Siamharz sublimirt wurde, folgende Methode vor und bitte dieselbe auf ihren Werth prüfen zu wollen:

„0,1 der Benzoësäure mit 16 Tropfen einer wässrigen Natronlösung (1 : 4) geschüttelt muss sich mit gelblicher bis bräunlicher Farbe klar lösen; nach Zusatz von 16 Tropfen einer 0,5 % Kaliumpermanganat-Lösung darf direct kein Geruch nach Bittermandelöl auftreten; nach 8 Stunden muss eine klare gelbliche bis grünliche Flüssigkeit über einem grauweissen bis bräunlichen Bodensatz stehen.“

Von 10 untersuchten Handelssorten entsprach keine einzige weder diesen noch den Anforderungen der Pharmacopoe, so dass die Beschuldigung Schachts wohl nur zu wahr sein wird.

In Bezug auf die aus der Siam-Benzoë auf nassem Wege bereitete Säure habe ich ein von dem Schacht'schen Resultate abweichendes erhalten, insofern nämlich die durch Salzsäure aus dem Silbersalz abgeschiedene Säure gegen Permanganat sich ebenso verhielt wie die reineren Sorten, d. h. von diesem nur sehr wenig angegriffen wurde.

Es schien mir interessant, die reducirende Kraft der Benzoëssäuren auch quantitativ zu studiren. Zu diesem Zwecke stellte ich mir eine alkalische Permanganat-Lösung dar, welche im Liter 23,5 g. Kaliumpermanganat und 30,0 g. reines Natronhydrat enthielt. Das Titer dieser Lösung fand ich, und zwar Monate lang constant, zu 208, d. h.: 1 g. Oxalsäure in ca. 50 C.C. Wasser gelöst und mit ca. 10 C.C. verdünnter Schwefelsäure versetzt, erforderte bis zur bleibenden Röthung  $\frac{208}{10}$  C.C.

10 C.C. dieses Chamaeleons liess ich in mit Glasstopfen verschliessbaren Flaschen 36 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur auf je 0,1 der verschiedenen Säuren einwirken. Alsdann löste ich 10,0 g. Oxalsäure zu 208 C.C. Flüssigkeit, so dass je 10 C.C. dieser Lösung je 10 C.C. Chamaeleon entsprachen, d. h. mit Schwefelsäure angesäuert und erwärmt nur 1 Tropfen über 10 C.C. bedurften, um deutlich und bleibend geröthet zu erscheinen. Zu jeder mit Chamaeleon macerirten Sorte Benzoëssäure setzte ich dann 10 C.C. dieser Oxalsäure und 10 C.C. verdünnter Schwefelsäure. Die Flaschen wurden dann bei gelüftetem Stöpsel schräge gelegt, (um keine Verluste zu haben) und nach beendeter Kohlensäure-Entwicklung die farblosen Flüssigkeiten in eine ziemlich geräumige Porzellanschale geschüttet.

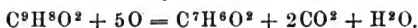
Die Flaschen spülte ich mehrere Male mit destillirtem Wasser aus und schüttete dieses zu dem Inhalt der Porzellanschale. Dann wurde auf ca. 50°—60° erhitzt und bis zur bleibenden Röthung Chamaeleon hinzugeträufelt. Die jetzt gefundene Menge desselben war also zur Oxydation der Säuren resp. deren Verunreinigungen verwandt worden. Es erforderten:

Chemisch reine Benzoëssäure aus Silbersalz . . .	0,4 C.C.
selbst sublimirte weisse Siam-Benzoëssäure . . .	0,7 -
- - gelbliche - - . . .	1,3 -

Toluol-Benzoëssäure . . . . .	0,8 C.C.
- - mit Siam-Benzoëssäure sublimirt	0,9 -
verschiedene Handelssorten „e gummi sublimat.“	0,5–0,7 C.C.
Rinderharnbenzoëssäure <sup>1</sup> . . . . .	0,6 -
Pferdeharnbenzoëssäure <sup>1</sup> . . . . .	1,1 -

„Die vollständig reine Benzoëssäure erfordert also zu einer bestimmten Oxydation den 0,4 C.C. obigen Chamaeleons entsprechenden Sauerstoff.“

Einen Beweis für die Richtigkeit dieser Angabe glaube ich in dem Verhalten der Zimmtsäure zu Kaliumpermanganat gefunden zu haben. Bekanntlich wird dieselbe durch Oxydationsmittel nach vorübergehender Benzaldehyd-Bildung endgültig zu Benzoëssäure, Kohlensäure und Wasser oxydirt. In Zeichen:



1 Mol. Zimmtsäure (148) erfordert also zur Oxydation ebenso viel O wie dies 5 Mol. Oxalsäure thun, also  $5 \times 126 = 630$ . 1 Theil Zimmtsäure bedarf folglich zur Oxydation:

$$148 : 630 = 1 : x; x = 4,256.$$

Wendet man 0,1 g. Zimmtsäure an, so sind 0,4256 O erforderlich, welche uns bei dem Titer oben erwähnten Chamaeleons  $0,4256 \times 208$ , d. i. 885 Zehntel C.C. darbieten.

Der Versuch wurde mit 0,1 g. Zimmtsäure in derselben Weise angestellt, wie bei den Benzoëssäuren angegeben:

Verbraucht wurden	925
berechnet	885

---

also zu viel 0,4

d. h. genau die Menge, welche zur Oxydation von 0,1 g. reiner Benzoëssäure nöthig ist. (Die Zahl ist etwas zu hoch, da ja nicht 0,1 sondern 0,082 Benzoëssäure zur Action kam.

Tiemann giebt an,<sup>2</sup> dass sämmtliche phenolartigen Körper in Lösung durch oxydirende Agentien entweder kaum angegriffen oder

---

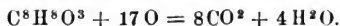
1) Die Verunreinigungen dieser beiden Sorten rührten von Stickstoffverbindungen her. 1,0 g. der stark nach Schweiss riechenden Pferdeharnbenzoëssäure gab im Knop-Wagnerischen Stickstoffapparat 0,8 C.C. = 1,0 g. Rinderharnbenzoëssäure 0,5 C.C. Stickstoff, während chemisch reine und Toluol-Benzoëssäure durch Natriumhypobromit kein Gas entwickelten.

2) Berichte der d. chem. Ges. 9. S. 415.

vollständig zerstört werden. Ersteres ist also bei Anwendung des Permanganates als oxydirendes Agens bei der Benzoësäure der Fall.

Schneiders Mittheilung,<sup>1</sup> dass das Vanillin für 0,01 g. 0,051 Kaliumpermanganat in der Siedehitze zur Oxydation erfordern (— wohl nur durch einen Druckfehler findet sich 0,51 angegeben) — veranlasste mich die Oxydationsfähigkeit dieses Körpers zu untersuchen.

Die Formel des Vanillins ist  $C^8H^8O^3 = 152$ . Die vollständige Verbrennung geschah nach der Formel:



1 Mol. Vanillin erfordert daher ebensoviel O wie 17 Oxalsäure, d. h.  $17 \times 126 = 2142$ . 1 Theil also ( $152 : 2142 = 1 : x$ ) 14,092.

Ich wandte 0,05 Vanillin an, welche 0,7046 O, also bei meinem Chamaeleon, die in  $(0,7046 \times 208)$  146 Zehntel C.C. enthaltene Menge erforderten. Verbraucht wurden 145, was einem Gehalte von 99,3% Vanillin entspricht und also eine vollständige Oxydation beweist. (Das nicht absolut mit der Theorie übereinstimmende Resultat dürfte wohl durch den Umstand erklärt werden, dass ich mein Vanillin nicht zuvor im Exsiccator ausgetrocknet hatte.)

Auf 0,01 und Kaliumpermanganat berechnet, würde ich 0,06 und Schneider 0,051 gefunden haben.

Ein weiteres Beispiel der vollständigen Oxydation eines phenolartigen Körpers liefert schliesslich die Salicylsäure.



Ich wandte 0,05 an, welche also von dem häufigen erwähnten Chamaeleon 132 Zehntel C.C. erforderten. Zur Oxydation gebrauchte ich 131, was einer Säure von 99,2 Gehalt entsprach.

Bei einem zweiten Versuche, wo ich dieselbe, aber vorher im Exsiccator über Chlorcalcium getrocknete Säure anwandte, hatte ich stark 132 nöthig, was also genau der Berechnung entsprach.

1) Ph. Zeitung 1882. S. 273.



Ein ebenso schönes Resultat gab das Natrium salicylat, wo für 0,05 g. 114 Zehntel C.C. berechnet und auch gefunden wurden. Es war dieses also auch genau 100 %tig.



## Eine practische Pipette.

Von Arthur Mayer.

Ich gebe hier die Abbildung und Beschreibung einer Pipette, wie wir sie jetzt zum Abheben von Aether und Amylalkohol bei analytischen Untersuchungen auf Alkaloide im Laboratorium anwenden. Die Zahlen bezeichnen die Grösse der Theile in Millimetern. Die Pipette ist aus Glas geblasen. Bei *o* befindet sich eine 2 mm. weite Oeffnung; diese verschliesst man beim Aufsaugen einer Flüssigkeit mit dem Zeigefinger der rechten Hand, fasst mit Daumen und Mittelfinger das Rohr *r* und zieht dasselbe hoch. An *r* ist unten ein Stück Kautschukschlauch (*s*) festgebunden, welches sich an das Rohr *p* fest anlegt und beim Gebrauch der Pipette etwas befeuchtet wird. Ist nach dem Emporziehen der Röhre *r* die Kugel *k* mit Flüssigkeit gefüllt, so lüftet man den Zeigefinger bei *o*, wonach die Flüssigkeit ruhig ausläuft.

## B. Monatsbericht.

---

**Reduction von Bromsilber durch das Licht.** — Tomasi fand neuerdings, indem er frisch gefälltes, noch feuchtes Bromsilber 3 Monate lang unter Wasser den Sonnenstrahlen aussetzte, während dieser Zeit oft zur Erneuerung der Oberfläche des Bromsilbers umschüttelte und das Wasser erneuerte, dass das braungewordene Bromsilber in dieser Zeit etwa 2,30 % Brom verloren hatte. Es verhält sich also dem Chlorsilber ähnlich, das nach Versuchen des Verf. unter gleichen Bedingungen in 30 Tagen 2,75 % Chlor verlor.

Verf. glaubt deshalb, dass Bromsilber unter dem Einflusse der Sonnenstrahlen nicht nur eine einfache Zerlegung, sondern eine theilweise Zersetzung erfährt, die mit der Oberfläche, der Einwirkungsdauer und Intensität des Lichtes im Verhältnisse steht. Eine sehr kleine Menge Bromsilber würde in  $\text{Ag}^2\text{Br}$  umgewandelt, welches durch ein verlängertes Aussetzen der Sonnenwirkung in einer Zersetzung in Ag und Br endigt, dergestalt dass braunes Bromsilber sehr verschiedene Mengen von  $\text{AgBr}$ ,  $\text{Ag}^2\text{Br}$  und Ag enthielte. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVII. pag. 291.*) C. Kr.

**Einwirkung der Zeit auf Eisenoxydhydrat.** — Tomasi und Pellizzari untersuchten die bekannte Eigenthümlichkeit des Eisenoxydhydrates, nach einiger Zeit seine Löslichkeit in verdünnten Säuren, auch wenn es unter Wasser aufbewahrt wurde, zu verlieren. Sie brachten zu diesem Zweck in 3 Gläser mit eingeschliffenem Stöpsel gleiche Mengen Eisenoxydhydrat. Hiervon kam Glas A in directes Sonnenlicht, Glas B in zerstreutes Licht und Glas C an einen dunklen Aufbewahrungsort. Nach einem Jahre war das Ansehen des Eisenoxydhydrates in den 3 Gläsern bedeutend verschieden von demjenigen, den es im frischgefallten Zustande besessen hatte. Es war nicht mehr gallertartig und seine vorher braune Farbe hatte sich in rothgelb verwandelt. Ein grosser Theil desselben war jetzt nach Jahresfrist in verdünnten Säuren unlöslich geworden, dagegen erwies sich ein kleiner Theil

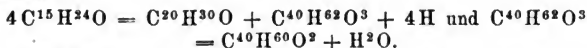
in Wasser löslich. Diese Umänderung erfolgte in den 3 Gläsern, von denen also A dem Sonnenlichte und B zerstreutem Lichte ausgesetzt waren, während C im Dunklen aufbewahrt wurde in der Weise, dass die 3 Gläser im Verhältniss von den 3 verschiedenen Hydraten enthielten:

A = 67,075.	B = 67,962.	C = 72,876	löslich in Salzsäure.
- = 0,281.	- = 0,281.	- = 0,338	löslich in Wasser.
- = 32,644.	- = 31,757.	- = 26,786	unlöslich in HCl.
100,000.	100,000.	100,000.	

Aus diesen Zahlen schliessen die Verf., dass die schwache Löslichkeit in Säuren, welche Eisenoxydhydrat zeigt, welches einige Zeit unter Wasser aufbewahrt worden war, nicht in einer vollständigen Modification der Gesamtheit des Hydrates besteht, sondern in der Umbildung nur eines Theiles desselben zu unlöslichem Eisenoxydhydrat. Ausser dem in Säuren unlöslichen Hydrate bildet sich auch eine kleine Menge von Hydrat, das in Wasser löslich ist. Das Licht zeigte einen sehr geringen Einfluss auf diese Umwandlung. Zerstreutes Licht wirkte dabei beinahe eben so viel wie das directe Licht und scheint es überdies wahrscheinlich, dass dieser geringe Unterschied von der durch die Sonne erhöhten Temperatur herrührte. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVII. pag. 196.*) C. Kr.

**Santelholzöl**, das ehemals ausschliesslich in der Parfümerie Verwendung fand, wurde seit Kurzem in die Therapie zu theilweisem Ersatze von Copaivabalsam eingeführt. Chapoteaut sagt darüber, dass durch Destillation mit Hülfe von Wasserdampf aus dem Santelholze (*Santalum album* de Bombay) eine Ausbeute von Oel erhalten wird, die auf 100 Kilog. Holz je nach dessen Alter zwischen 1,250 und 2,800 Kilog. schwankt. Dieses Oel ist eine dickliche Flüssigkeit von 0,945 spec. Gew. bei 15°; es siedet zwischen 300 und 340° und besteht fast ganz aus 2 sauerstoffhaltigen Oelen, von denen das eine,  $C^{15}H^{24}O$ , bei 300° siedet. Wasserfreie Phosphorsäure entzieht dem Santelholzöle 2 Aequivalente Wasser und bildet 2 Kohlenwasserstoffe. Von diesen siedet der eine:  $C^{15}H^{22}$  bei 245° und der zweite:  $C^{15}H^{24}$  bei 260°. Der erste dieser Kohlenwasserstoffe:  $C^{15}H^{22}$  ist wahrscheinlich mit jenem Theile des Zedernholzöles identisch, der übrig bleibt, wenn dasselbe von seinem sauerstoffhaltigen Antheile befreit wurde. Der zweite dieser Kohlenwasserstoffe  $C^{15}H^{24}$  ist isomer oder identisch mit dem Copaivaoöl (Gerhardt tome III. p. 632.) Durch langsame Destillation werden aus dem Santelholzöle Producte erhalten, die unter 250° und über 350° siedend; gleichzeitig bilden sich Wasser und Wasserstoff; die Umformung ist eine unvollständige. Wird in geschlossenem Gefässe bei 310° gearbeitet, so sind die Reactio-

nen klarer und können die erhaltenen Resultate durch die 2 aufeinanderfolgenden Reactionen in folgender Weise ausgedrückt werden:



$\text{C}^{20}\text{H}^{30}\text{O}$  siedet bei  $240^\circ$ . Wasserfreie Phosphorsäure formt es in einen bei  $175-180^\circ$  siedenden Kohlenwasserstoff  $\text{C}^{10}\text{H}^{14}$  um, der nach Thymian riecht (Cymen) und bei  $175-180^\circ$  siedet. Das Product  $\text{C}^{40}\text{H}^{62}\text{O}^3$  ist eine dicke Flüssigkeit, die bei  $340^\circ$  siedet. Das dritte Product  $\text{C}^{40}\text{H}^{60}\text{O}^2$  findet sich in den Flüssigkeiten die über  $350^\circ$  siedend und Honigconsistenz besitzen. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVII. p. 303.*)  
C. Kr.

**Die Wirkungsweise löslicher Fermente** betreffend theilt A. Wurtz eine Reihe von Versuchen mit, durch welche er nachweist, wie die beiden löslichen Fermente das Pepsin und Papain, indem sie in ungelöstem Zustande auf gewisse eiweisshaltige Stoffe sich lagern, diese letzteren derartig modificiren, dass sie durch die Einwirkung von reinem Wasser bei  $40^\circ$  Hydrate zu werden vermögen, indem sie wahre Peptone bilden. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 410.*)  
C. Kr.

**Ueber einige neuere Beobachtungen von Phosphorescenz bei Pflanzen** berichtet L. Crié. Bekanntlich können Blüthen von Phanerogamen unter gewissen Umständen ein phosphorescirendes Leuchten hervorbringen. Diese Erscheinung wurde besonders bei der Kapuzinerkresse und der Ringelblume constatirt. Vor einigen Jahren beobachtete sie der Verf. an den Blüthen von *Tropaeolum majus*. Dieses Leuchten ist besonders den Pilzen eigen. So ist der in der Provence am Fusse von Olivenbäumen wachsende *Agaricus olearius* besonders bemerkenswerth durch sein weisses, gleichförmig ruhiges Leuchten, das demjenigen gleicht, welches in Oel gelöster Phosphor besitzt.

Einige weitere leuchtende Schwämme sind: *Agaricus igneus* auf Amboina, *Agaricus noctilucens* von Manilla, *Agaricus Gardneri* in Brasilien, *Agaricus lampas* und mehrere andere australische Arten. Diese Phosphorescenz ist jedoch keineswegs auf die Gattung *Agaricus* beschränkt.

Verf. beobachtete neuerdings bei *Auricularia phosphorea* und *Polyporus citrinus* leuchtende Ausstrahlung. Die leuchtenden Reihen von *Rhizomorpha subterranea* sind in der Grube von Pontpéan bei Rennes leicht zu beobachten. Ebenso ist *Rhizomorpha setiformis* zu erwähnen und eine besondere *Rhizomorpha*-form, die der Verf. in dem Inneren von Aesten des Hollunders beobachtete. Der Verf. sammelte von alten Baumstümpfen *Xylaria polymorpha*,

welche auch ein schwaches Leuchten zeigte ähnlich jenem des Phosphors, der sich an der Luft oxydirt. Dieses ist das erstemal, dass man ein Leuchten bei einem Schlauchpilze constatirte. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXII. No. 12. pag. 557; Comptes rendus.*) C. Kr.

**Vergiftung durch Kaliumbichromat.** — Dr. Crorie theilt im Glasgow med. Journal Mai 1881 mit, dass er Gelegenheit hatte, einen dieser seltenen Vergiftungsfälle zu beobachten. Es war ein 20 Monate altes Kind, das eine Stunde vor Ankunft des Verf. ein 25 bis 50 Centig. schweres Stück Kaliumbichromat verschluckt hatte. Das Kind lag im Halbschlaf, hatte ein fahles Aussehen, halbgeschlossene Augen und erweiterte Pupillen; das Athmen war schwer und schnarchend; der Puls kaum bemerkbar; Druck auf Magen und Unterleib war schmerzhaft und bewirkte Zusammenziehen der Beine. Ein Brechmittel aus gleichen Theilen Ipecacuanha und Zinksulfat bewirkte durch das Salz roth gefärbte Erbrechen. Man gab alsdann 120 g. Olivenöl, das vorübergehend Linderung verschaffte, später jedoch grösstentheils wieder weggebrochen wurde. Zur Linderung des Durstes wurde Milch mit warmem Wasser gegeben. Nach einigen Stunden stellten sich Schlafsucht und plötzliche Entkräftung ein und starb das Kind in einem Krampfanfalle 9½ Stunden nach Einnahme des Giftes. Leichenöffnung konnte in Folge der Weigerung der Eltern nicht vorgenommen werden. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXIII. No. 1. pag. 21. J. de théér.*) C. Kr.

**Die Darstellung und Anwendung der Molybdänlösung,** dieses empfindlichsten Reagenses auf Phosphorsäure betreffend, sagt Kupfferschläger, dass hierbei zunächst 6 Bereitungsweisen in Betracht kommen.

1) Ammoniummolybdat wird in Wasser gelöst und diese Lösung nach und nach unter beständigem Umrühren in einen Ueberschuss von verdünnter Salpetersäure gegossen.

2) Molybdänsäure wird in verdünntem Ammoniak gelöst und diese Lösung unter fortwährendem Umrühren in verdünnte Salpetersäure gegossen.

3) Verdünnte Salpetersäure wird nach und nach in die Lösung von Ammoniummolybdat gegossen und durch anhaltendes Rühren verhütet, dass sich hierbei Molybdänsäure ausscheidet.

4) Die Ammoniummolybdatlösung wird mit Salzsäure statt mit Salpetersäure angesäuert, da durch sie die Molybdänsäure leichter in Lösung erhalten bleibt.

5) Man fügt ein wenig Weinsteinsäure zu der Lösung von Kaliummolybdat vor dem Zusatz von Salpetersäure, wodurch letztere verhindert wird, auf die Molybdänsäure fäallend einzuwirken.

6) Man säuert nicht die Ammoniummolybdatlösung vorher an, sondern die Lösung des Untersuchungsobjectes, in welchem man Phosphorsäure oder Arsensäure vermuthet.

Verf. hat jede dieser 6 Methoden geprüft und gefunden, dass es einerlei ist, ob man die Säure in die Ammoniummolybdatlösung oder umgekehrt letztere in die Säure giesst, vorausgesetzt man arbeitet mit genügend verdünnten Flüssigkeiten und versäuert nicht beim Eingiessen anhaltend zu rühren. Wurde Molybdänlösung 3 Monate lang aufbewahrt, so bildete sich ein gelber Bodensatz, der aus Molybdänsäure bestand und stets ein wenig Ammoniumnitrat eingeschlossen enthielt. Es zeigt dies deutlich, dass die Salpetersäure mit der Zeit die Molybdänsäure verdrängt.

Nach Ansicht des Verf. sind die beiden Ursachen, welche meist die vorkommende Zersetzung der Molybdänsäurelösung verschulden, der vorgängige Zusatz von Salpetersäure und die zu geringe Menge verwendeten Wassers. Als eine gute Vorschrift wird folgende von Champion und Pellet gegebene empfohlen: 10 g. Molybdänsäure werden in 15 C.C. Ammoniak gelöst, mit 8 C.C. Wasser verdünnt und dann unter Umrühren Tropfen für Tropfen diese klare Lösung in 50 C.C. Salpetersäure gegossen, die mit 30 C.C. Wasser verdünnt sind; man überlässt das Gemenge einige Tage bei 40—45° der Ruhe, wobei möglicherweise vorhandene Kieselsäure oder Phosphorsäure sich abscheiden würden.

Verf. schlägt vor, den Wasserzusatz bei den 15 C.C. Ammoniak um 30 C.C. und bei den 50 C.C. Salpetersäure um 50 C.C. zu vermehren, um so ein sehr empfindliches Reagens zu erlangen, welches selbst nach 2 Monaten keinen Bodensatz bildet.

Ueber die Verwendungsweise der Molybdänlösung bestehen verschiedene Ansichten. Nach der verbreitetsten giesst man, beständig dabei umrührend, die mit Salpetersäure gemachte und durch Wasser verdünnte Lösung des zu analysirenden Körpers in einen grossen Ueberschuss der Molybdänlösung und überlässt bei 40 bis 45° der Ruhe. Andere giessen einen Ueberschuss von Molybdänlösung in die verdünnte, mittelst Salz- oder Salpetersäure hergestellte, Lösung und überlassen dann der Ruhe. Nach einer dritten Anwendungsweise wird die Substanz einem Ueberschusse von Ammoniummolybdat zugesetzt, das Gemenge zum Sieden erhitzt und der Ruhe überlassen.

Auf letztere Weise ist das Verfahren bedeutend vereinfacht, denn es genügt im Momente des Bedarfs reines Ammoniummolybdat in Wasser zu lösen und einen Ueberschuss dieser Lösung in die salpeter- oder salzsaure Auflösung des zu untersuchenden Körpers zu giessen und zum Sieden zu erhitzen.

Verf. ist überzeugt, dass es durch jede der 3 Methoden gelingt, Phosphor- und Arsensäure gut nachzuweisen, vorausgesetzt, dass das Reagens im Ueberschusse der gesuchten Säure angewendet

wird, (weil man im entgegengesetzten Falle den anfangs gebildeten gelben Niederschlag wieder auflösen würde), dass die Salz- und Salpetersäure weder Blei, Silber, Zinn oder Antimon antreffen und dass kein organischer Körper besonders keine Weinsteinssäure zugegen ist. (*Bulletin de la société chimique de Paris. Tome XXXVI. No. 12. pag. 644.*) C. Kr.

**Ueber eine Molecularverbindung des Kamphers mit Aldehyd** berichtet Cazeneuve. Derselbe fand, dass Kampher mit einer wässrigen Lösung von normalem Aldehyd behandelt sich in eine Flüssigkeit umformt, die auf Wasser schwimmt. Diese Verbindung ist unbeständig und trennt sich bereits bei gewöhnlicher Temperatur, indem ein Rückstand von Kampher zurückbleibt.

Verf. ist überzeugt, es hier nicht mit einer genau bestimmten Verbindung zu thun zu haben. Die Zusammensetzung wechselt je nach den vorhandenen Mengen, sowie den Temperatur- und Druckverhältnissen. Bekanntlich zeigt gewöhnlicher Kampher die interessante Eigenschaft, mit vielen Körpern Molecularverbindungen einzugehen, die durch schwache Einwirkungen wieder zerstört werden. Solche unbeständige Verbindungen geben mit Kampher: Alkohol, Salpetersäure, Salzsäure, Essigsäure, schwefelige Säure, Untersalpetersäure, Chloralhydrat (Biot, Ballo, Bineau, Cazeneuve und Imbert).

Haller beschreibt in seiner These über die Kampherderivate ebenfalls eine Verbindung des Kamphers mit Blausäure. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Kampher mit wässriger Blausäure behandelt und schwimmt als eine Flüssigkeit oben auf. Dieselbe trennt sich leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in ihre Bestandtheile, doch wird sie nach Haller durch reines Wasser nicht zersetzt. Die Verbindung des Kamphers mit Aldehyd wird von reinem Wasser zerlegt. Diese zerlegende Wirksamkeit verliert dasselbe jedoch, sobald es eine gewisse Menge Aldehyd gelöst enthält. (*Bulletin de la société chimique de Paris. Tome XXXVI. No. 12. pag. 650.*) C. Kr.

**Ueber die Zone der Wirksamkeit anästhetischer Mittel und ein neues Verfahren beim Chloroformiren** macht P. Bert folgende Mittheilungen: Fügt man zu Luft in wachsenden Verhältnissen Dämpfe oder Gase mit anästhetischen Eigenschaften und lässt diese auf einander folgenden Gemenge von einem Thiere einathmen, so kommt ein Zeitpunkt, an dem Anästhesie eintritt. Vermehrt man das Verhältniss des Arzneimittels noch weiter, so verendet schliesslich das Thier. Den Abstand zwischen der Menge, welche nur Gefühllosigkeit, und jener welche den Tod bewirkt, bezeichnet der Verf. als die wirksame Zone des betreffenden Mittels.

Indem er mit Sorgfalt die Grösse dieser wirksamen Zonen verschiedener anästhetischer Mittel (Chloroform, Aether, Amylen, Bromäthyl, Chlormethyl) bei verschiedenen Thieren (Hunden, Mäusen, Sperlingen) bestimmte, gelangte er zu dem eigenthümlichen Resultate, dass in allen Fällen die tödtliche Menge genau die doppelte, der anästhetisch wirkenden ist. Verf. hat in folgender Tabelle die Resultate seiner zahlreichen Versuche zusammengestellt. In derselben geben bei den 4 ersten Substanzen die Zahlen die Gramme der anästhetischen Flüssigkeit an, welche 100 Liter Luft in Dampf-form zugefügt wurden; für das Chlormethyl bezeichnen sie den Procentgehalt des Gasgemenges.

	Hunde.		Mäuse.		Sperlinge.	
	betäubt,	todt,	betäubt,	todt,	betäubt,	todt.
Chloroform . . .	9	19	6	12	9	18
Bromäthyl . . .	22	45	7,5	15	15	30
Amylen . . .	30	55	15	30	30	60
Aether . . .	37	74	12	25	18	40
Chlormethyl . .	21%	42%	12%	22%	12%	24%

Die Thiere athmeten das vorher angefertigte Gemenge des anästhetischen Mittels mit Luft in ausreichend geräumigen geschlossenen Gefässen ein.

Lässt man ein Thier ein Gemenge einathmen, welches etwa der Mitte der wirksamen Zone entspricht, so wird es äusserst rasch gefühllos und bleibt dies während der ganzen Zeit des Versuches (von denen einige 2 Stunden dauerten), vollkommen ruhig und bewegungslos, ohne dass man sich deshalb zu beunruhigen brauchte. Der Unterschied ist ein sehr bedeutender gegenüber den nach den gewohnten Methoden mit Compresse, Schwamm etc. erlangten Resultaten. Hierbei athmet der Patient gar häufig je nach dem Grade des Getränktheins der Compresse oder deren Entfernung von den Athmungsorganen ein Gemenge von Luft und anästhetischem Mittel ein, das entweder niedriger als die wirksame Menge, oder in der wirksamen Zone inbegriffen, oder gleich und selbst grösser als die tödtlich wirkende Menge ist. In letzterem Falle veranlasst das Auftreten übler Zufälle wohl die eilige Entfernung der Compresse in der Weise, dass dann die nächste Einathmung den Gehalt des bereits in den Lungen enthaltenen Gemenges erniedrigt, die Erfahrung hat jedoch gezeigt, dass man dadurch nicht immer den tödtlichen Ausgang zu vermeiden vermag. Die wirksame Zone ist in einzelnen Fällen so eng begrenzt, dass wenige Tropfen der Flüssigkeit mehr das eingeathmete Gemenge von der wirksamen Menge zur tödtlichen erhöhen können. Dies ist insbesondere bei Chloroform der Fall. 8 g. davon in 100 Liter Luft verflüchtigt bringen einen Hund noch nicht zum Einschlafen. 20 g. tödten ihn. Der Abstand ist hierbei also nur 12 g. Aether, der ja doch auch verhältnissmässig dieselbe Kraft



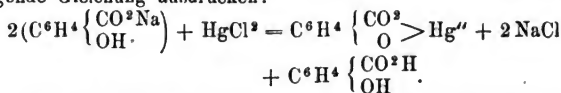
besitzt, da sie bei ihm ebenfalls vom Einfachen zum Doppelten steigt, zeigt viel weniger Gefahr, weil zwischen der wirksamen und tödtlichen Dosis ein Abstand von 40 g. besteht. Darin liegt unstreitig der Grund der relativ grossen Unschädlichkeit, welche der Aether in der chirurgischen Praxis bewiesen hat. Die übliche Angabe des Verbrauchs von Chloroform bei chirurgischen Operationen bei Verwendung von Compressen hat keinen Werth, da wir hierdurch nicht erfahren, wie viel davon verloren ging und wie viel wirklich in die Lungen des Patienten gelangte. Verf. konnte einen Hund eine ausserordentlich grosse Menge von Chloroform einathmen lassen, ohne die geringste Anästhesie hervorzurufen, indem er den Gehalt des Gemenges nicht über 5 oder 6 steigen liess. Dagegen genügte, wenn er ein Gemenge von einem Gehalt von 30 anwandte, nur eine geringe Menge Chloroform, um das Thier sehr schnell zu tödten. Chloroform wirkt also nicht durch die Menge, welche man einathmet, sondern durch das Verhältniss, in welchem es sich in der eingeathmeten Luft befindet. Die Einwirkung der Dämpfe der anästhetischen Flüssigkeiten sowie der Gase, besonders des Stickoxydulgases, hängt von deren Spannung in der eingeathmeten Luft ab, welche deren Verhältniss in dem Blute und den Geweben regelt. Von dem Principe ausgehend, zum Erlangen der Anästhesie in den Organismus nicht nur die Menge, sondern das nöthige Verhältniss einzuführen, gelangt man dazu, der Anwendung aller anästhetischen Mittel dieselbe Sicherheit geben zu können, wie bei Stickoxydul unter Druck. Verf. empfiehlt, dass der Patient einfach mit einem Rohr und einer kleinen Maske ein passend titirtes Gemenge von Luft mit anästhetischen Dämpfen einathmet. Man braucht sich nicht wegen Puls und Athmung zu ängstigen; auch die Temperatur ändert sich kaum. Man vermeidet so nur nicht die dem Mittel selbst anhaftenden Unzuträglichkeiten, die Aufregung des Vorgangs, das Unbehagen, sowie etwa nachfolgendes Erbrechen. Bei allen diesen Beziehungen bewahrt das Stickoxydulgas seine vollständige Ueberlegenheit. Verf. liess die Anwendung der titirten Gemenge schon seit einigen Jahren in seinem Laboratorium ausführen. Grehant, Snow, Lallemand, Perrin und Duroy besprachen bereits den Gegenstand und hofft der Verf., dass die neueren Untersuchungen über die wirksame Zone die Chirurgen bestimmt, die Anwendung dieser Methode bei Menschen zu erproben. Als Apparat würde ein 200—300 Liter fassendes Zinkreservoir genügen. Das schwierigste wäre die genaue Bestimmung der anzuwendenden Dosis, da die oben mitgetheilten Resultate über diesen Punkt keinen sicheren Anhalt geben. Die Dosen variiren in der That schon sehr zwischen Hund, Maus und Sperling. Während des Versuches wechselt der Gehalt des Gemenges nur unbedeutend ausser während der ersten Augenblicke. So verbrauchte bei einem Versuche mit 15 Chloroform ein Hund von

6 Kilog. in der ersten Viertelstunde 2 Chloroform, in den darauf folgenden 5 Viertelstunden verbrauchte er davon nur noch 4. Die inneren organischen Verbindungen verbrauchen nur sehr wenig von Chloroform; anderentheils gehen von demselben auch keine zu beachtenden Mengen in den Harn über. Diese Thatsachen erklären die geringe Wichtigkeit der verwandten Menge und das vorwiegend Entscheidende der Spannung in dem Gemenge. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 16.*) S. Notiz S. 379. C. Kr.

**Ueber Quecksilbersalicylat** berichten Lajoux und Grandval, welche zuerst folgende 4 verschiedene Verbindungen des Quecksilbers mit Salicylsäure darstellten.

1) Das neutrale Mercurisalicylat wurde zuerst durch Wechselersetzung von normalem Natriumsalicylat mit einer siedenden Lösung von Mercurichlorid gewonnen. Es bildete sich beim Erkalten ein weisser amorpher relativ wenig ausgiebiger Niederschlag (etwa 3 g. aus 13,5 g. Mercurichlorid.) In dieser Verbindung mit Salicylsäure ist das Quecksilber für die gewöhnlichen Reagentien vollständig verborgen, so dass man es damit selbst nicht mit Schwefelwasserstoff in der sauren Lösung auffindet. Um es auf nassem Wege nachweisen zu können, erhitzt man das Salicylat schwach mit concentrirter Schwefelsäure, bis es fleischroth gefärbt erscheint und setzt dann Wasser zu, worauf sich alles löst und farblos wird. In dieser Lösung kann nun das Quecksilber mit den gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden. Die Verf. fanden, dass der erhaltene Niederschlag neutrales Mercurisalicylat von der Zusammensetzung:  $C^6H^4 \left\{ \begin{smallmatrix} CO^2 \\ O \end{smallmatrix} \right\} > Hg''$

war. Es zeigte sich unlöslich in Wasser und in Salicylsäure, war jedoch löslich in einer Chlornatriumlösung. Diese Eigenschaft erklärt die geringe Ausbeute bei diesem Verfahren, da hierbei der grössere Theil des Mercurisalicylates in der Kochsalzlösung gelöst, zurückbleibt. Diese überstehende Flüssigkeit erscheint überdies sauer von freier Salicylsäure. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Diese Einwirkung zeigt, dass das neutrale Salicylat viel beständiger ist als das normale Salicylat im Gegensatz zu der bisherigen Annahme, dass normale Salze sich viel beständiger als neutrale Salze zu verhalten pflegen.

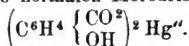
Die Verf. fanden eine bessere Darstellungsweise des neutralen Mercurisalicylates, indem sie in Gegenwart von Wasser 1 Mole-

cül frischgefälltes gelbes Quecksilberoxyd in der Siedhitze mit 2 Mol. Salicylsäure behandelten; die gelbe Farbe verschwand hierbei vollständig und wurde eine weisse Masse erhalten, die sich bei ruhigem Erkalten in 2 Schichten absetzte, von denen die untere amorphe specifisch schwer erscheint, während die leichte obere aus krystallisirter freier Salicylsäure besteht.

Das Ganze wird auf einem Filter zuerst mit siedendem Wasser und dann mit Aether bis zur vollständigen Entfernung der Salicylsäure ausgewaschen. Der blendend weisse amorphe Nieder-

schlag ist das neutrale Mercurisalicylat  $C^6H^4 \left\{ \begin{smallmatrix} CO^2 \\ O \end{smallmatrix} \right\} > Hg''$ , von dem wir bereits oben mittheilten, dass in ihm sein Quecksilbergehalt für die gewöhnlichen Reagentien verdeckt erscheint. Es ist in Wasser, Aether und Alkohol unlöslich, dagegen leichtlöslich in Chlornatriumlösung, sowie in wässrigen Lösungen von Jodkalium; auch in Cyankalium zeigt es sich ausserordentlich leicht löslich. Leitet man längere Zeit Schwefelwasserstoff in letztere Lösung, so schwärzt sich dieselbe nach und nach und lässt alsdann Schwefelquecksilber sich absetzen.

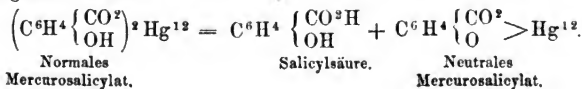
2) Das normale Mercurisalicylat wird erhalten, indem man eine verdünnte Lösung von normalem Natriumsalicylat durch eine verdünnte Mercurinitratlösung fällt. Der weisse Niederschlag wird auf einem Filter längere Zeit mit kaltem Wasser gewaschen, um alle Salicylsäure und alles Natriumsalicylat zu entfernen. Die Zusammensetzung dieses normalen Mercurisalicylates ist:



Es besitzt die Reactionen der Mercurisalze.

3) Das normale Mercurosalicylat wird durch Fällen von Natriumsalicylat im Ueberschusse durch eine Lösung von Mercurinitrat, die so wenig sauer als möglich sein muss, erhalten. Der Niederschlag wird mit heissem Wasser ausgewaschen; seine Zusammensetzung ist:  $\left( C^6H^4 \left\{ \begin{smallmatrix} CO^2 \\ OH \end{smallmatrix} \right\} \right)^2 Hg^{12}$ . Dieses normale Mercurosalicylat verhält sich den Reagentien gegenüber wie die Mercurosalze.

4) Das neutrale Mercurosalicylat wird gewonnen, wenn man das normale Mercurosalicylat mit einem grossen Ueberschusse von Aether behandelt. Derselbe zerlegt sich in Salicylsäure, die im Aether gelöst bleibt und in neutrales Mercurosalicylat, das in Aether und in Wasser unlöslich ist. Die Zerlegung geschieht in folgender Weise:



Das neutrale Mercurosalicylat erscheint bei 100° getrocknet grünlich gefärbt. Es schwärzt sich mit Alkalien, wird grün mit Jodkalium, giebt mit Salzsäure Mercurchlorid und verhält sich gegen Reagentien ganz wie die anderen Mercurverbindungen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 39.*) C. Kr.

**Ueber die fortwährende Absorption von Blei durch unsere tägliche Nahrung** theilte A. Gautier der Academie de médecine eine Reihe von ihm ausgeführter quantitativer Analysen mit, welche die Arbeiten seiner Vorgänger (Fordos, Bobierre, Boudet, Balard, Besnou, Mayençon, Bergeret etc.) bestätigen, und auch eine grosse Zahl neuer Thatsachen den bereits bekannten, diesen wichtigen Gegenstand der Gesundheitslehre betreffenden hinzufügte.

Gautier verfuhr bei seinen Untersuchungen in der Weise, dass er bei niederer Temperatur einäscherte, dabei von Zeit zu Zeit mit einem Gemenge aus 30 Salpetersäure mit 1 Schwefelsäure anfeuchtend. Diese Asche wurde dann mit einem Ueberschusse von bleifreiem Barythydrat zum Sieden erhitzt, in mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnter Salzsäure aufgenommen, filtrirt, aus der sauren mit Wasser verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, der Niederschlag zur Entfernung von Zinn mit Mehrfach-Schwefelnatrium digerirt, das Blei sodann in Sulfat übergeführt, das man der Elektrolyse unterwirft, um es am Platinpole reducirt auf gewohnte Weise bestimmen zu können.

Um etwa hierbei vorkommende Bleiverluste sicher zu vermeiden, erhitzt Pouchet die Untersuchungsobjecte mit ihrem gleichen Gewichte rauchender Salpetersäure, welcher 25% saures Kaliumsulfat zugesetzt sind. Wenn das Aufschäumen vorüber, erlangt er die völlige Zerstörung der organischen Substanz, indem er der Masse einen Ueberschuss von Schwefelsäure zufügt und bis zur Entfärbung erhitzt.

Nachdem nun mit Wasser verdünnt worden, unterwirft man ohne vorgängige Filtration die saure Flüssigkeit der Einwirkung von 4 Bunsen'schen Elementen. Alles vorhandene Blei sammelt sich auf dem die negative Elektrode bildenden Platinblech, wird in Salpetersäure gelöst und dann als Sulfat gefällt und bestimmt.

Gautier benutzte zu seinen Bleibestimmungen diese beiden Methoden. Wollte er jedoch nur die Anwesenheit von Blei in einer Verzinnung oder einem Lothe feststellen, so liess er auf dessen Oberfläche 2 Tropfen einer 10procentigen Essigsäure fallen und befeuchtete diese Flecke, nachdem sie an der Luft getrocknet waren, mit einer 1procentigen Lösung von Kaliumchromat, trocknete und wusch mit Wasser ab. Das gebildete gelbe Bleichromat haftet fest an dem Metall.

In die Conserven vegetabilischer Nahrungsmittel: Gemüse etc. gelangt das Blei meist durch die Verlöthung, die aus Zinn mit 10 bis 60 % Blei besteht, während die Verzinnung des Weissbleches nie mehr als 1 % Blei enthält. Aus in Blechbüchsen aufbewahrten Gemüsen, welche Gautier dem Pariser Verkehr entnahm, fand er durchschnittlich einen Bleigehalt von 2,5 Millig. im Kilog. Dieser Gehalt an Blei wächst mit der Aufbewahrungszeit.

Gautier fand nach

1 Jahre durchschnittlich im Kilog.	1,2 Millig. Blei.				
2 Jahren	-	-	-	2,1	-
3	-	-	-	4,2	-

In den Büchsen mit Sardinen fand der Verf. 20—50 Millig. Blei im Kilog. dieser Fische; das in den Büchsen ausserdem enthaltene Olivenöl zeigte einen noch grösseren Bleigehalt. Im Kilog. Gänsleberpastete fand Gautier nur 11,8 Millig. Blei = 43 Millig. Oleat. — Hummer in Büchsen enthielt durchschnittlich 27 Millig. Blei im Kilog. Bekanntlich fanden Schützenberger und Boutmy <sup>1</sup> 80 Millig. bis zu 1,48 g. Blei im Kilog. Rindfleisch, welches der Marine in Büchsen geliefert worden war, die aus bleihaltigem Weissblech bestanden und innen verlöthet waren. Dagegen konnte Gautier in schwachgesalzenem amerikanischem Ochsenfleisch (corn. beef), das in gut verzinnnten und aussen verlötheten Blechbüchsen conservirt war, keine Spur von Blei auffinden. Trinkwasser entnimmt Bleiröhren, in denen es verweilt, selbst wenn die Röhren mit Kalksalzen überzogen sind, eine sehr geringe Menge Blei. Diese Menge wächst mit der Reinheit und dem Luftgehalte des Wassers und kann bei destillirtem und Regenwasser gefährlich werden. Nach Bobierre steigt der Bleigehalt des Wassers, wenn die metallische Oberfläche der Bleigefässe abwechselnd mit Luft und Wasser in Berührung kommt.

Balard constatirte, dass, wenn Blei in lufthaltigem Trinkwasser ein Salz wie Calciumsulfat oder -carbonat vorfindet, mit dem sein Oxyd eine unlösliche Verbindung eingeht, sich ein festhaftender Ueberzug bildet, der ein weiteres Angreifen verhindert. Ist jedoch das Wasser rein oder enthält es Salze, deren Säuren keine unlösliche Verbindungen mit Bleioxyd eingehen, z. B. Nitrate, Acetate, Formiate etc., so ist die Einwirkung energisch. Bei einem einfachen Durchlaufen des Trinkwassers durch 20—30 Meter lange Bleirohrabzweigungen, wie dies gewöhnlich der Fall ist, bevor dasselbe in unsere Wohnungen gelangt, nimmt dasselbe keine beachtenswerthe Menge Blei auf.

Mayençon und Bergeret behaupteten bereits früher, dass alles Wasser zwar Blei auflöse, allein in so geringer Menge, dass dies völlig unschädlich für das Gemeinwohl sei.

1) Siehe Augustheft des Archivs von 1881 pag. 156.

Boutmy fand neuerdings öfters in künstlichem kohlenensäurehaltigem Wasser, eine beachtenswerthe Menge Blei. Gautiers Versuche bestätigten dies und wies derselbe in einigen Fällen 0,436 Millig. Blei im Liter nach. Dieser Bleigehalt scheint von dem Lothe der Siphons herzurühren. Wasser, Wein, Essig und Bier, die sich längere Zeit in Krystallglasgefäßen befunden hatten, enthielten nach Gautiers Untersuchung nur sehr wenig Blei, das sie dem bekanntlich davon viel enthaltenden Krystallglase entnommen hatten.

Gefährlicher erweisen sich die Zinngefäße, von denen die in den Civilspitälern von Paris verwandten 10 % Blei enthalten dürfen, während in den Militärlazaretten der Bleigehalt solcher Gefäße höchstens 5 % betragen darf.

Fordos hat bereits nachgewiesen, dass die besonders durch säuerliche Getränke aus diesen Gefäßen aufgelöste Menge Blei gesundheitsgefährlich werden kann.

Gautier zieht aus seinen Untersuchungen und jenen seiner Vorgänger den Schluss, dass wenn auch der anhaltende Verbrauch von Wasser und Getränken, welche durch Bleiröhre gelaufen sind, und jener von conservirten Gemüsen etc. keine gefährlichen Wirkungen erzeugt, dies doch nicht der Fall ist bei in Büchsen aufbewahrtem Fleisch oder fetten Speisen, welche bedeutende Mengen des giftigen Metalls enthalten können.

Leroy de Méricourt erwähnt dagegen, dass auf der Marine, wo doch sehr oft conservirte Nahrungsmittel und besonders Sardinien genossen werden, Bleivergiftungen äusserst selten vorkommen.

Chatin theilt mit, dass die Conservebüchsen jetzt nicht mehr innen, sondern aussen gelöthet werden müssen, so dass die Nahrungsmittel nicht mehr mit dem Lothe in Berührung kommen. Lefort macht darauf aufmerksam, dass die Zinnlöffel, deren sich das Landvolk allgemein täglich zu bedienen pflegt, in starkem Verhältnisse Blei enthalten und man dennoch von keinen dadurch verursachten Bleivergiftungen etwas höre.

Gautier verweist dem gegenüber auf die Resultate seiner Untersuchungen und betont, dass es sehr zu empfehlen sei, mit grössster Sorgfalt darauf zu achten, dass bei dem Zubereiten und Aufbewahren von Nahrungsmitteln die Möglichkeit eines Eindringens des uns auf allen Seiten umgebenden Bleis in dieselben auf jede Weise verhütet wird.

Verf. glaubt nachgewiesen zu haben, dass die kleinen Mengen Blei, welche wir täglich consumiren, wohl zu beachten sind und wenn sie auch für sich keine ernstliche Gefahr ausmachen, doch in ihrer Gesammtheit der Gesundheit nachtheilig sind und wenn sie auch keine Bleivergiftung, Bleicolik etc. erzeugen, doch mit


der Zeit eine krankhafte Verhärtung der Gewebe zu bewirken vermögen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 44. Bull. de l'Acad. de médec.*) C. Kr.

**Die vergleichsweise Giftigkeit verschiedener Metalle**  
bestimmte Ch. Richet nicht auf dem bisher üblichen Wege durch Einspritzungen unter die Haut oder in die Venen der Versuchsthiere, sondern indem er Fische in vergiftete Lösungen brachte und beobachtete. Durch diese leicht auszuführende Versuchsweise, gelang es ihm, eine grosse Genauigkeit der Resultate zu erreichen. Wird ein Fisch in eine giftige Lösung gebracht, so stirbt er mit einer Schnelligkeit, die von der geringeren oder grösseren Concentration des Giftes in der Lösung abhängt. So verendeten die Fische in Lösungen, die im Liter von Chlorlithium

66,0 g.	enthielten nach 3 Minuten
33,0 -	- - 15 -
16,5 -	- - 25 -
8,2 -	- - 9 Stunden
3,0 -	- - 32 -
2,6 -	- nach mehr als 48 Stunden.

Verf. bezeichnet als Giftigkeitsgrenze die grösste Menge eines Giftes (bezogen auf 1 Liter Wasser), die es einem Fische gestattet, länger als 48 Stunden zu leben. So ist also in obiger Aufstellung die Giftigkeitsgrenze für das Chlorlithium zwischen 3 und 2,6 g. also 2,8.

Richet bestimmte auf diese Weise die Giftigkeitsgrenze verschiedener Metalle, dafür sorgend, dass dieselben immer an die gleiche Säure gebunden waren. Er benutzte stets die Chlorüre, da seine Versuche ihm gezeigt hatten, dass sich die Nitate viel giftiger als diese verhalten und die Sulfate für die Versuche zu wenig löslich waren. Die Giftigkeitsgrenze ist in der folgenden Tabelle nicht für das Gewicht der Chlorüre, sondern für das Gewicht des verbundenen Metalls berechnet und dasselbe auf 1 Liter Wasser bezogen.

Zahl der Versuche.	Metalle	Giftigkeitsgrenze.
20	Quecksilber (Hg <sup>''</sup> )	0,0029
7	Kupfer (Cu <sup>''</sup> )	0,0033
20	Zink	0,0084
10	Eisen (Fe <sup>'''</sup> )	0,014
7	Cadmium	0,017
6	Ammonium (NH <sup>4</sup> )	0,064
7	Kalium	0,10
10	Nickel 	0,125
9	Cobalt	0,125
11	Lithium	0,3
20	Mangan	0,30

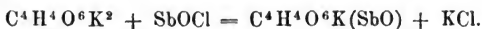
Zahl der Versuche.	Metalle.	Giftigkeitsgrenze.
6	Baryum	0,78
4	Magnesium	1,5
20	Strontium	2,2
5	Calcium	2,4
6	Natrium	24,17

Man sieht aus diesen Zahlen, dass zwischen dem Atomgewichte eines Körpers und seiner Giftigkeit sich kein bestimmtes Verhältniss aufstellen lässt. Auch zeigen die Zahlen, dass keine Beziehung zwischen der chemischen Function eines Körpers und seiner giftigen Wirksamkeit besteht.

So sind z. B. die chemischen Eigenschaften von Kalium und Natrium bekanntlich sehr nahestehend und doch ist 1 g. Kalium beinahe 250mal giftiger als 1 g. Natrium. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 63. Ac. d. sc. 93. 645.*)  
C. Kr.

**Untersuchung des Brechweinsteins.** — Klobb macht hierzu folgende Bemerkungen:

Nach der Vorschrift der franz. Pharmacopöe soll zur Bereitung des Brechweinsteins Antimonoxyd mit Kaliumbitartrat gekocht werden, aber oft wird das Oxyd durch Oxychlorür (Algarothpulver) und das Bitartrat durch neutrales Tartrat ersetzt, wodurch der Brechweinstein leicht mit Chlorkalium verunreinigt wird, das sich hierbei zu gleicher Zeit nach folgender Gleichung bildet:



Um diesen Chlorgehalt festzustellen, schlagen Chevalier und Baudrimont (*Diet. des falsifications pag. 355*), vor mit Silbernitrat direct zu fällen, indem sie sagen, dass ein Chlorür enthaltender Brechweinstein einen weissen käsigen in Ammoniak löslichen Niederschlag gäbe.

Verf. erklärt, dieser Niederschlag, obgleich käsig und in Ammoniak löslich, sei dennoch keineswegs Chlorsilber, er unterschiede sich von demselben durch seine Unlöslichkeit in Cyankalium und seine Löslichkeit in Salpetersäure und Salzsäure durch Erhitzen. Löst man den gewaschenen Niederschlag in Ammoniak, so trübt sich die Lösung und setzt nach einigen Stunden ein weisses oft gelbgraues Pulver ab. Kocht man einige Augenblicke lang, so erhält man das gleiche Resultat. Dieser letztere Niederschlag ist Antimonoxyd, denn wenn man ihn nach dem Auswaschen in Salzsäure löst, erhält man eine Lösung, die sich durch Wasserzusatz trübt und von Schwefelwasserstoff orangegelb gefällt wird. Andererseits giebt die filtrirte ammoniakalische Flüssigkeit mit  $\text{H}^2\text{S}$  einen schwarzen Niederschlag von Schwefelsilber.



Erhitzt man den Silbernitratniederschlag, so verkohlt er und verbreitet den allen Tartraten eigenthümlichen Geruch. Der Niederschlag ist demnach höchstwahrscheinlich ein Antimontartrat mit Silber d. h. ein Brechweinstein, in dem das Kalium durch Silber ersetzt ist.

Klobb schlägt vor, den Brechweinstein in der Weise zu untersuchen, dass man eine Lösung desselben zum Sieden erhitzt, Ammoniak im Ueberschusse zusetzt, von dem gebildeten Niederschlage abfiltrirt, das Filtrat mit reiner Salpetersäure im Ueberschusse versetzt und dann Silbernitrat zufügt. War Chlorür im Brechweinstein, so wird sich dann ein weisser Niederschlag bilden. Das Zufügen von Salpetersäure ist nöthig, um die Fällung von Silbertartrat zu verhindern. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 5. pag. 65.*) C. Kr.

**Eine Reaction der Weinsteinsäure** beschreibt Fenton in folgender Weise:

Zu einer Lösung von Weinsteinsäure oder alkalischem Tartrat setzt man eine kleine Menge von Eisen sulfat oder -chlorür, fügt dann einen oder 2 Tropfen Wasserstoffhyperoxyd und schliesslich einen Ueberschuss von Aetzkali oder -natron zu. Es entsteht eine schön violette Färbung, welche bei sehr concentrirten Lösungen fast schwarz erscheint.

Auf den ersten Blick ist man versucht zu glauben, diese Farbe rühre von der Bildung eines alkalischen Ferrates her; diese Erklärung wurde jedoch durch neuere Versuche nicht bestätigt; so wird z. B. diese Farbe durch Chlor und die Hypochlorite in einer alkalischen Lösung zerstört, was nicht bei den Ferraten der Fall ist. Setzt man überdies zu der violetten Lösung Ferrocyankalium, indem man mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure schwach ansäuert, so kann das Eisen leicht durch Filtration getrennt werden und erhält man eine farblose Flüssigkeit, die auf Zusatz eines Eisensalzes eine violette Färbung annimmt. Die Eisenoxysalze erzeugen eine ähnliche Reaction, indem sie wahrscheinlich durch die Lösung zu Oxydulsalzen reducirt werden, da die Lösung sehr kräftig reducirende Eigenschaften besitzt. Statt Wasserstoffhyperoxyd kann man bei der Reaction auch Chlorwasser, Natriumhypochlorit oder Kaliumpermanganat verwenden, man muss sich jedoch hüten, einen Ueberschuss davon zuzusetzen, auch ist das erhaltene Resultat doch nicht so deutlich, wie mit Wasserstoffhyperoxyd.

Setzt man mehrere Minuten lang feuchtes Eisentartrat, welches man durch Fällern einer concentrirten Lösung eines basischen Tartrates mit einem Eisensalz erhielt, in der Kälte der Luft aus und fügt dann eine Aetzkalilösung zu, so erscheint die violette Färbung doch mit geringer Intensität.

Diese Farbe erscheint viel sichtbarer, wenn man die Luft statt in einem Zimmer im Freien auf die Lösung einwirken lässt,

was der Verf. der Anwesenheit von Ozon zuschreibt. Man kann diese Reaction auch durch Elektrolyse einer Weinstein säurelösung erhalten, indem man sich einer Eisenplatte als positiver Elektrode bedient. Um diese Elektrode wird die Flüssigkeit gelb und sieht man nach Hinzufügung einer Aetzkali lösung die violette Farbe sofort erscheinen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 69. Chem. News.*) C. Kr.

**Ueber die maassanalytische Phosphorsäurebestimmung durch Uranlösung** sagt Guerin, dass diese zuerst von Neubauer zur Bestimmung der Phosphorsäure im Harn empfohlene und von der Mehrzahl der Chemiker anfangs günstig aufgenommene Methode, noch keinen Platz unter den exactwissenschaftlichen Methoden erlangte, wegen den ungleichförmigen Resultaten, die bei dem Versuche ihre Verwendung zu verallgemeinern erhalten wurden. Neubauer bemerkte sehr richtig, dass Natriumacetat die Einwirkung von Ferrocyankalium auf die Uranlösung verzögert. Fast alle Ammoniaksalze theilen diese Eigenschaft und vermag insbesondere Ammoniumacetat in mässig concentrirter Lösung sich vollständig der Fällung von Ferrocyanuran zu widersetzen. Aus dieser Thatsache ergibt sich sofort die Unmöglichkeit, nach dieser Methode eine genaue maassanalytische Bestimmung von Phosphorsäure zu erhalten, die in Harn enthalten ist, der die Ammoniakgährung erlitten hat. Andererseits haben mehrere Chemiker constatirt, dass das Titriren von Phosphorit nach dieser Methode zu niedrige Resultate giebt und diese Thatsache durch die Entführung von ein wenig Calciumphosphat durch den Uranphosphatniederschlag erklärt. Durch ihre Versuche wurden sie dazu bestimmt, in diesem Falle Calciumphosphat und nicht Natriumphosphat zur Feststellung des Titors der Flüssigkeit zu verwenden. Aus diesem Grunde betrachtet der Verf. die Methode von Neubauer als wenig geeignet zur directen Bestimmung der Phosphorsäure im Harn; da sich die Säure als sehr verschiedene Phosphate darin findet, so glaubt der Verf., dass eine allgemeine Anwendung es erfordert, dass um den Titer der Uranlösung festzustellen man sich eines gleichartigen Salzes mit jenem übereinstimmend bediene, welches man zu bestimmen wünscht und unbedingt die Gegenwart von Ammoniumacetat vermeidet. (*Journ. de Pharm. et de Chim. Serie 5. Tome 5. p. 143.*) C. Kr.

**Von der Zusammensetzung des Buchweizens** sagt Lechartier, dass die darüber veröffentlichten Analysen grössere Verschiedenheiten zeigten, als sie bei irgend einer anderen gleichartigen Pflanze gefunden wurden, weshalb er das Stroh und die Körner einer und derselben normalen Buchweizenerte mehrere Jahre hindurch fortgesetzt analysirte, um zu beobachten, welchem Wechsel in der Zusammensetzung die Pflanze unterliegt.

Die analysirten Ernten stammten aus den Jahren 1879 und 1880 und wurden die Proben aus zwei Nachbargemeinden von Rennes: aus Cesson und Saint-Jaques entnommen. Die Zahlen, welche das Verhältniss des Gewichtes vom Stroh zu jenem der Körner ausdrücken, waren die folgenden:

Cesson (1879),	Cesson (1880),	Saint-Jaques (1880),
0,920.	1,585.	1,640.

Um die procentische Zusammensetzung der Aschen zu berechnen wurde die Kohlensäure ausser Acht gelassen, da deren Verhältniss beim Einäschern von einer Arbeit zur andern wechseln kann.

Asche des Buchweizens:	Stroh			Körner		
	Cesson 1879.	Cesson 1880.	St. Jaq. 1880.	Cesson 1879.	Cesson 1880.	St. Jaq. 1880.
Kali . . . . .	22,57	44,01	47,71	28,40	25,73	29,89
Natron . . . . .	2,12	1,71	0,61	4,17	0,77	0,59
Kalk . . . . .	34,94	21,66	12,52	6,33	10,17	4,79
Magnesia . . . . .	16,22	7,49	4,61	18,10	15,06	17,48
Eisenoxyd . . . . .	1,79	1,66	1,07	0,73	0,30	0,24
Phosphorsäure . . . . .	3,32	8,29	12,38	38,05	43,47	44,27
Kiesel Erde . . . . .	4,82	0,61	1,79	Spuren	0,29	0,00
Schwefelsäure . . . . .	3,76	2,51	2,86	3,54	3,93	2,24
Chlor . . . . .	10,44	12,06	16,39	0,67	0,63	0,62.

Vergleicht man die correspondirenden Zahlen derselben Ernte, so bemerkt man zwischen der Asche des Strohs und jener der Körner dieselben Verschiedenheiten wie bei dem Korn. Die Körnerasche zeichnet sich durch einen grösseren Gehalt von Phosphorsäure und Magnesia aus, sie enthält nur sehr geringe Mengen Chlor und nur Spuren von Kieselerde. In den Strohaschen vermag das Verhältniss des Kalis hohe Zahlen zu erreichen; der Gehalt an Kieselerde ist reichlicher, doch bleibt derselbe bedeutend hinter jenem zurück, den man in dem Stroh des Kornes beobachtet.

Es enthalten 1000 Gewichtstheile:

	Trocknes Stroh			Trockne Körner		
	Cesson 1879.	Cesson 1880.	St. Jaq. 1879.	Cesson 1879.	Cesson 1880.	St. Jaq. 1879.
Asche . . . . .	62,34	77,43	89,03	18,55	23,50	21,71
Stickstoff . . . . .	8,90	12,29	11,55	19,13	23,17	22,06
Kali . . . . .	14,08	33,95	44,90	5,06	6,15	6,49
Natron . . . . .	1,32	1,32	0,60	0,78	0,18	0,13
Kalk . . . . .	22,37	16,99	11,77	1,12	2,39	1,04
Magnesia . . . . .	10,11	5,78	4,34	3,22	3,54	3,80
Eisenoxyd . . . . .	1,11	1,28	1,00	0,12	0,07	0,05
Phosphorsäure . . . . .	2,07	6,39	11,64	6,79	10,22	9,65
Kieselerde . . . . .	3,01	0,47	1,68	0,00	0,07	0,00
Schwefelsäure . . . . .	2,35	1,94	2,69	0,63	0,92	0,49
Chlor . . . . .	6,40	9,32	15,41	0,12	0,15	0,14.

Die Zusammensetzung der Körner ändert sich nur wenig; der Gehalt an mineralischen Bestandtheilen des Strohs wächst zu gleicher Zeit mit seinem Gewichte, besonders an Phosphorsäure, Chlor und Kali. Es unterscheidet sich dadurch vollständig von jenem des Getreides. Das Stroh einer Buchweizenernte kann viel mehr mineralische Bestandtheile enthalten, als sich davon in den Körnern finden. In absolutem Werthe bildet die Summe der fruchtbaren Bestandtheile, welche eine vollständige Ernte dem Boden entzieht, ein viel beträchtlicheres Gewicht, das viel höher erscheint als bei einer Getreideernte, welche die gleiche Menge von Körnern umfasst. Ernten von Buchweizen, welche hinsichtlich der Körner gleich sind, können dem Boden ganz verschiedene Gewichtsmengen mineralischer Bestandtheile entziehen, welche vom einfachen bis zum doppelten Verhältnisse für einige unter ihnen wechseln, hauptsächlich für Chlor, Phosphorsäure, Kali und Stickstoff. Da das Verhältniss des Eiweisses in den Buchweizenkörnern wenig variiert, so lässt sich keine feste Proportion zwischen dem Gewichte des Eiweisses und jenem der in der ganzen Ernte enthaltenen mineralischen Bestandtheile, wie für ähnliche Gewächse, auch für diese Pflanze aufstellen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 4. p. 593. Ac. d. Sc. 93. 409. 81.*) C. Kr.

**Chlorkalk mit Campher.** — Dieses Präparat wirkt antiseptisch. Die Lösung desselben dient zum Anfeuchten von Verbandmaterial. Man stellt es nach Pavesi folgendermaassen dar: 5 Thle. Campher werden in 25 Thln. Alkohol gelöst, dann fügt man 50 Thle. Chlorkalk, mit 150 Thln. Wasser angerührt, hinzu und lässt die Mischung unter öfterem Umrühren einige Tage lang stehen, wonach sie filtrirt wird. Den Rückstand auf dem Filter wäscht man mit etwas Alkohol nach. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 617. p. 864.*) Wp.

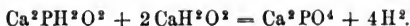
**Borweinsaures Eisenoxydul-Albuminat.** — Dieses Präparat soll sedative und antiseptische Eigenschaften besitzen. Es wird von den Schleimhäuten des Magens rasch absorbt und ohne Zersetzung in das Blut übergeführt. Mit dem Natronalbuminat des Blutes ist es geeignet eine Verbindung einzugehen, die als die wahre Basis des Blutes zu betrachten ist.

Die Bereitung desselben geschieht nach Pavesi folgendermaassen: 1 Thl. fein gepulverte Borsäure, 2 Thle. Weinsteinsäure und 2 Thle. Eisenfeile werden in einer Porcellanschale mit Wasser zum Brei angerührt und allmählich bis 176—212 Fht. erhitzt. Nach dem Abkühlen der Flüssigkeit mischt man sorgsam das Weisse von 6 Eiern hinzu und lässt eine Woche lang digeriren, dann verdünnt man soweit, dass sich die Flüssigkeit filtriren lässt.

und trocknet das Filtrat bei ganz gelinder Wärme ein, pulvert und bewahrt das Pulver im Stöpselglase auf.

Die Verbindung ist strohfarbig, von nicht unangenehmem, keineswegs an Eisen erinnerndem Geschmack, geruchlos und in Wasser löslich. Alkalien schlagen aus der Lösung nichts nieder, wohl aber bildet sich ein Niederschlag mit Tannin und Blutlaugensalz. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 617. p. 864.*)  
Wp.

**Darstellung des unterphosphorigsauren Kalks.** — Bekanntlich werden die unterphosphorigsauren Salze der Alkalien durch Kochen mit überschüssigem Alkalihydrat zersetzt, indem sich Phosphorsäureverbindungen bilden. Dasselbe ist nach Lhort der Fall mit dem unterphosphorigsauren Kalk. Wenn man Phosphor mit einem Ueberschuss von Kalkhydrat erwärmt, bis sich kein Phosphorwasserstoffgas mehr entwickelt, so findet sich in dem von der Lösung des unterphosphorigsauren Kalks abfiltrirtem Rückstande eine beträchtliche Menge phosphorsaurer Kalk. Rose nimmt an, dass letzterer durch den Sauerstoff der Luft gebildet werde, Lhort weist aber nach, dass die Entstehung der Phosphorsäure noch anderswie begründet sei. Kocht man nämlich frisch bereiteten unterphosphorigsauren Kalk mit Kalkhydrat in einer Flasche, die mit Gasleitungsrohr versehen ist, das unter Wasser mündet, wodurch also der Luftzutritt möglichst ausgeschlossen ist, so entwickelt sich Wasserstoff in Menge, während phosphorsaurer Kalk gebildet wird. Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Kocht man unterphosphorigsauren Kalk in einer Flasche ohne Luftzutritt 18 Stunden lang, so findet keine Zersetzung statt, kocht man aber in einem offenen Gefässe, so bildet sich phosphorsaurer Kalk, wenn auch nur in Spuren.

Da nach Obigem der unterphosphorigsaure Kalk, mit Ueberschuss an Kalkhydrat gekocht, alsbald unter Wasserstoffentwicklung in phosphorsauren Kalk übergeht, so machte Lhort den Versuch mit äquivalenten Mengen von Phosphor und Kalkhydrat und mit Phosphor im Ueberschuss gegen das Hydrat. In beiden Fällen wurde neben unterphosphorigsaurem auch phosphorsaurer Kalk gebildet, mochte bei dem Experiment die Luft ausgeschlossen oder zugelassen sein. Eine beträchtliche Menge des sich hierbei entwickelnden Gases war Wasserstoff, da es sich nicht von selbst an der Luft entzündete, sondern erst bei Annäherung eines brennenden Zündhölchens verbrannte.

Schliesslich machte Lhort den Versuch, wie sich reiner unterphosphorigsaurer Kalk, mit Phosphor unter Zutritt oder Abschluss

der Luft gekocht, verhalte. In beiden Fällen entstand eine kaum nachzuweisende Menge Phosphorsäure.

Aus dem Vorigen ergibt sich, dass wenn Phosphor- und Kalkhydrat in einem beliebigen Verhältniss mit einander gekocht werden, nicht sobald etwas unterphosphorigsaurer Kalk gebildet ist, als auch phosphorsaurer Kalk entsteht, indem jener sofort dem Einflusse des noch vorhandenen, nicht mit dem Phosphor in Wechselwirkung getretenen Kalkhydrats unterliegt, ja bei grossem Ueberschuss des letztern besteht das Endresultat ganz aus phosphorsaurem Kalk. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 615. p. 824.*) Wp.

**Cinchona cuprea.** — Bekanntlich ist in letzterer Zeit die von ihrem eigenthümlichen Aeussern sogenannte kupfrige Chinarinde in grosser Menge nach Europa importirt, so dass dadurch die andern bis jetzt officinellen und zur Chininbereitung verwendeten Chinarinden fast in den Hintergrund getreten sind.

Triana weist nach, dass die neue Rinde aus zwei Territorien kommt, nämlich aus dem grossen Becken am Orinokostrom südlich von Bogotá und aus dem niedriger gelegenen Flussbecken am Magdalenenstrom. Darnach sind zwei Sorten derselben zu unterscheiden. Beide aber entstammen nicht dem Geschlecht *Cinchona*, sondern dem nahe verwandten Genus *Remijia*, welches früher zu *Cinchona* gerechnet, später von Decandolle davon getrennt wurde. Triana führt *Remijia Purdieana* als die eine und *R. pedunculata* als die andere Stammpflanze der beiden Rinden an.

Ohne Zweifel enthalten sie beide Chinin und Chinidin, während Cinchonidin fehlt, aber in einer relativ geringen Quantität der von Bucaramanga aus dem nördlicheren Gebiete importirten Rinde hat Arnaud ein anderes Alkaloid entdeckt, das sogenannte Cinchonaniin, und Howard und Hodgkin wie Paul und Cownley haben gleichfalls ein vom Chinin verschiedenes Alkaloid darin gefunden, welches die Namen Homochinin oder Ultrachinin erhalten hat. Ob letzteres wirklich aus einer Verbindung von Chinin und Chinidin entstanden sei, wie Wood und Bacrett meinen, bleibt noch zu entscheiden. Bei der Chininfabrikation im Grossen aus der Kupferinde mögen diese neuen Alkaloide wohl übersehen sein.

Man war früher der Meinung, dass nur das Geschlecht *Cinchona* Alkaloide beherberge, man machte die botanische Charakteristik von der chemischen Beschaffenheit abhängig. In der That findet ein solches Verhältniss auch noch immer statt bei dem *Cinchona* sehr nahe stehenden Genus *Cascarilla*, von dem keine Art Chinin oder verwandte Alkaloide aufzuweisen hat. Wenn sich dies nun nach Triana mit dem Genus *Remijia* anders stellt, so wird dies vielleicht Anlass geben, auch andere Rinden von verwandten Bäumen auf Alkaloide zu untersuchen, in denen man

solche nicht vorhanden glaubte, eben weil sie nicht zu Cinchona gehören. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 617. pag. 861.*) Wp.

**Neu-Seeland-Schwamm.** — *Hirneola polytricha* ist, getrocknet, ein nicht unbeträchtlicher Ausfuhrartikel nach Californien und China, wo er theils als Arzneimittel, im Decoct zur Reinigung des Bluts, theils als Nahrungsmittel zu Suppen gebraucht wird, welche gelatinös sind und ein angenehmes Aroma haben. Ausserdem soll er zur Herstellung eines geschätzten Farbmateri- als gebraucht werden. In der äusseren Gestaltung ähnelt er unserem sogenannten Judasohr, unter welchem Namen er sich auch auf der Wiener Weltausstellung befunden hat. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 617. p. 866.*) Wp.

**Das Trocknen fleischiger Pflanzen,** wie Crassulaceae und Orchideae für Herbarien, wird nach Lallemand sehr erleichtert dadurch, dass man sie in Benzindämpfen tödtet. Zu dem Ende bringt man sie in weitmündige Gläser, die ein kleineres Gefäss mit Benzin enthalten. Nach einigen Stunden ist die Sache abgemacht. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 618. pag. 881.*) Wp.

**Pflanzen,** die im Dunkeln wachsen, verlieren bekanntlich das Grün ihrer Blätter, aber auf die Farbe der Blüthen scheint die Dunkelheit ohne Einfluss zu sein. Eine Hyacinthe, die im Dunkeln gewachsen war, hatte zwar gebleichte Blätter, aber blaue Blumen wie im Lichte. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 618. p. 882.*) Wp.

Als ein Beispiel, dass die Grenzen zwischen Pflanzengeschlechtern oder Gruppen keineswegs so scharf sind, wie sie besonders von Anfängern meist gehalten werden, führt Worthington G. Smith einen bekannten Schwamm, *Paxillus involutus* an, der sich das eine Mal mit Blättchen wie ein *Agaricus*, das andere Mal wie ein *Boletus* mit Löchern zeigt. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 618. p. 882.*) Wp.

**Die Bewegungen sensitiver Pflanzen** hat Warner mit denen durch Veitstanz bei Kindern hervorgerufenen einer Vergleichung unterworfen. Er ist geneigt anzunehmen, dass bei Kindern, welche an dieser Krankheit leiden, die Gehirnzellen eine ähnliche Beschaffenheit haben wie die im Entstehen begriffenen Pflanzenzellen oder wie das Blattkissen. Er fand, dass sich die Empfindlichkeit einer *Mimosa pudica* sehr steigern liess, wenn man sie nicht in vermodernder Pflanzenerde, sondern in reinem Silber-

sande aufzog. So könnte vielleicht der Analogie nach schlechte Ernährung Ursache des Veitstanzes sein. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 618. p. 882.*) Wp.

**Amylnitrit** soll nach Barnes ein Antidot des Strychnins sein. Rechtzeitig eingeathmet hindert oder vermindert es wenigstens die Krämpfe, welche sich nach dem Einnehmen von Strychnin sonst zeigen. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 618. p. 883.*) Wp.

**Gechlortes Baumöl**, erhalten durch Einleiten von Chlor in das Oel, soll sich bei Hautkrankheiten nützlich erwiesen haben. Das Gas wird unter beträchtlicher Wärmeentwicklung absorbirt, das Product riecht aber nicht nach Chlor und reagirt nicht sauer. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 618. p. 883.*) Wp.

**Fischgift.** — Unter diesem Namen wurde nach London eine Substanz eingeführt, welche wahrscheinlich die Wurzel von einer Pephrosia (Fam. Papilionaceae) ist, die nach Rosenthal in tropischen Gegenden zum Betäuben der Fische angewendet wird.

Thomson hat den wirksamen Bestandtheil vergeblich herzustellen versucht, hauptsächlich wohl wegen seiner ausserordentlichen Zersetzbarkeit, die sich schon durch einfaches Kochen wässriger oder alkoholischer Auszüge zeigte. Er scheint weder ein Alkaloid noch ein Glucosid zu sein. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 618. p. 885.*) Wp.

**Einwirkung der Säuren auf bleihaltige Zinngeräthe.** — Nach einer ausführlichen Untersuchung über die Einwirkung der Essigsäure auf die Legirungen, wie sie zum Verzinnen verwendet werden und wie sie in verzinneten, kupfernen und eisernen Koch- und Essgeschirren zur Anwendung kommen, fasst die wissenschaftliche Deputation für Medicinalwesen die Ergebnisse ihrer Erörterungen in folgenden Punkten zusammen:

1) Es erscheint aus sanitätspolizeilichen Gründen geboten, mit polizeilichen Maassregeln gegen die Benutzung bleireicher Flüssigkeitsmaasse und Hausgeräthe, die mit Nahrungs- und Genussmitteln in Berührung kommen, einzuschreiten.

2) Eine polizeiliche Controle ist nur dann mit Erfolg durchzuführen, wenn dieselbe in einer gesetzlichen Normirung des Feingehaltes der genannten Maasse und Geräthe eine Handhabe findet.

3) Der höchste Feingehalt der Zinn-Bleilegirungen entspricht am meisten den sanitären Anforderungen.

4) Ein Verhältniss von  $\frac{5}{6}$  Zinn und  $\frac{1}{6}$  Blei ist das Minimum welches vom sanitätspolizeilichen Standpunkte aus für zulässig



erachtet, wenn es sich um die Anfertigung von Flüssigkeitsmaassen, Haus- und Wirthschaftsgeräthen handelt, die mit Nahrungs- und Genussmitteln in Berührung kommen, ohne dabei einer hohen Temperatur ausgesetzt zu werden; 5) zum Verzinnen von kupfernen, resp. messingenen oder eisernen Geräthen und Geschirr, welches zum Kochen und zur Bereitung der Speisen und Getränke benutzt wird, sowie zum Verzinnen von Esslöffeln aus Eisenblech darf nur reines Banca-Zinn, welches höchstens 2—3 % fremdes Metall enthält, benutzt werden; unter diesen fremden Metallen dürfen nur Spuren von Blei vorkommen; 6) zu allen Geräthen, welche zu technischen Zwecken dienen, ist ein demselben entsprechendes Verhältniss von Blei und Zinn zulässig. (*Vierteljahrsschrift f. ger. Med. N. F. XXXV. Bd. Heft 2. Med. chir. Rundsch. Jahrg. XXIII. pag. 133.*) C. Sch.

**Farben- und Temperatursinn mit besonderer Rücksicht auf Farbenblindheit.** — W. Preyer sagt: Jede physiologische Hypothese muss in erster Linie mit anatomischen That-sachen in Einklang stehen. Die Dreifarbenlehre verstösst gegen dieses Prinzip, da sie annimmt, dass in jedes chromatogene und photogene Netzhautelement drei specifisch verschiedene Sehnervenfasern gehen; denn die Anzahl der Fasern der Sehnerven unmittelbar vor dem Eintritt in den Augapfel der Menschen ist, wie Kuhnt fand, viel kleiner, als die Anzahl der Stäbchen und Zapfen der Netzhaut; folglich müssen, da es nach den Untersuchungen von Max Schultze nicht bezweifelt werden kann, dass von den äussersten Enden der Opticusfasern der Zapfen sowohl die Licht- wie die Farbenperception, die Stäbchen dagegen nur die Lichtperception vermitteln, mindestens zwei photogene und zugleich chromatogene Elemente, d. h. Zapfen, auf jede in der stäbchenfreien Netzhautgrube endigende Sehnervenfasern kommen. Die Ganglienzellen der Retina, in welche die Opticusfasern eintreten, bieten für die Vereinigung zweier Endfasern zu einer Opticusfaser den natürlichsten Ort, da jene Ganglienzellen stets multipolar sind. Im Gehirn endigt jede Opticusfaser in eine Ganglienzelle und diese steht mit anderen Ganglienzellen in organischer Verbindung. Es ist statt-haft, anzunehmen, dass jede centrale Opticusfaser vermittelt der ersten Ganglienzelle, in die sie endigt, mit zwei anderen höherer Ordnung verbunden ist. Verf. nimmt ferner an, dass von den beiden Zapfen, welche das Ende einer Opticusfaser sind, der eine nur durch warmfarbige Lichtstrahlen erregt wird, der andere nur durch kaltfarbige, so dass die beide Erregungen aufnehmende Ganglienzelle der Netzhaut entweder nur erstere oder nur letztere oder beide, sei es in sehr rascher Abwechslung, sei es algebraisch summirt, durch die Sehnervenfasern in das Sensorium befördert. Die erste centrale Ganglienzelle ermöglicht dann den ankommenden

ungleich frequenten Erregungen je nur einen Weg weiter, indem die warmfarbige Erregung nur in die eine, die kaltfarbige nur in die andere höher gelegene Ganglienzelle gelangt, wo sie Farbe wird. Die erste centrale Ganglienzelle hat demnach die Function, die beiden Erregungen zu sondern. Im rothgrünsichtigen Auge sind die sämmtlichen anachromatischen (warmfarbigen) Zapfen ausschliesslich erythrogen, die sämmtlichen katachromatischen (kaltfarbigen) sind ausschliesslich chlorogen, da sein zweifarbiges Spectrum nur aus Roth und Grün besteht (Blaugelbblindheit). Im gelbblausichtigen Auge sind die sämmtlichen anachromatischen Zapfen ausschliesslich xanthogen, die sämmtlichen katachromatischen ausschliesslich glaukogen, da ihr zweifarbiges Spectrum nur aus Gelb und Blau besteht (Rothgrünblindheit). Im normalen Auge sind dagegen beide Zapfenpaare gleichmässig vertreten ausser an der Peripherie der Netzhaut, wo die Rothgrün-Zapfen fehlen. Im normalen Auge sind ferner die Zapfen so angeordnet, dass erythrogene und xanthogene Elemente in ziemlich gleichmässigen Abständen von einander und von den chlorogenen und glaukogenen Zapfen vertheilt sind, so dass auch beim kleinsten Netzhautbild jedenfalls alle chromatischen Erregungen vorkommen können. Mögen nun etwa 2000 Zapfen zur Erkennung jeder Farbe erregt werden müssen oder etwas weniger, gewiss ist, dass sehr viele Zapfen, welche auf eine Farbe abgestimmt sind, zugleich erregt werden müssen, um die betreffende farbige Empfindung zu geben, wie in der Haut viele Nervenenden afficirt sein müssen, um die Temperaturen erkennen zu lassen. Die Wellenlängen der den beiden Zapfenpaaren entsprechenden Lichtarten ergeben sich aus dem Spectrum.

Die sämmtlichen wirklich vorkommenden Farbenempfindungen normaler und farbenblinder Augen werden nun zu Stande gebracht durch gleichzeitige Erregung der zwei Nervenpaare.

Wenn eine Sonderung der Zapfen angenommen wird, so ist damit natürlich nur gesagt, dass sie die nach hunderten von Billionen Schwingungen in der Sekunde zählenden Aetherschwingungen in einem bestimmten Verhältniss vermindert auf die Opticusfaser übertragen. Und diese Function der Verminderung der Schwingungsfrequenz fällt den übrigen Bestandtheilen der Retina zu. Dieselbe muss ähnlich, wie die fluorescirende Chininlösung auf Ultraviolett wirkt, auf alle percipirbaren Lichtarten wirken. Dass dabei die Verhältnisse der Wellenlängen nahezu unverändert bleiben, während die absoluten Werthe der Schwingungsdauer und Amplitude, der Trägheit der Nerven entsprechend andere werden, ist nothwendig.

Dass ferner ein und dieselbe Opticusfaser wie die thermoelektrische Faser ebensowohl Schwingungen von grosser wie von kleiner Frequenz in das Centralorgan gelangen lässt, findet sein Analogon im motorischen Nerven, dessen Muskel einen Ton zeigt von derselben

Schwingungszahl wie der einwirkende Reiz. Ueberdies unterscheiden wir mit derselben Hautstelle nach Ausschluss des Gehörs sehr wohl schwingende Stimmgabeln von 14 bis 1800 Schwingungen in der Sekunde. Von der allgemeinen Nervenphysiologie verlangt also die Hypothese nichts Neues ausser der regulirenden Function der intermediären Ganglienzellen. Aber diese bildet nur insofern einen wesentlichen Bestandtheil der vorgetragenen Auffassung, als sie den Uebergang der zwei ungleich frequenten Erregungen leitende Opticusfaser in zwei gesonderte — nur je einer Erregung von einer Frequenz angepasste — Fasern und höher gelegenen Ganglienzellen vermittelt. (*Pflüger's Archiv f. d. ges. Physiol. Bd. XXV. Med. chirg. Rundschau. Jahrg. XXIII. p. 130.*) C. Sch.

**Desinfectionsapparate mit heisser Luft zur Reinigung von Kleidern und Geweben, welche in Berührung mit an infectiösen und contagiösen Krankheiten leidenden Personen waren.** — Herscher stellt folgende Grundsätze auf für die Construction der Desinfectionsöfen: 1) Vollständige Trennung zwischen den zu desinficirenden Objecten und den schon gereinigten. 2) Anwendung von Wannen mit zwei Oeffnungen, eine vordere für das Einbringen der Objecte, eine hintere für das Herausnehmen, durch Verwendung beweglicher und aushängbarer Bestandtheile derselben. 3) Anwendung von schlechten Wärmeleitern für die Wände der Wanne mit doppelter Holzverkleidung von innen, damit in allen Theilen der Desinfectionskammer eine gleiche Temperatur erzielt werde. 4) Aus demselben Grunde muss die warme Luft im oberen Theile der Wanne einströmen. 5) Leuchtgas ist das beste Heizmaterial, nicht allein wegen der bedeutenden Wassermenge, welche sich bei der Verbrennung bildet, sondern auch, weil nur mit diesem Selbstregulirung desselben durch einen von der Temperatur des Desinfectionsraumes abhängigen Resultates ausführbar ist. (*Revue d'hygiène et de police sanit. t. III. p. 515 u. 665. Med. chirg. Rundschau. Jahrg. XXIII. p. 211.*) C. Sch.

**Vorkommen von Hämatoidin-Krystallen im Urin.** — Fritz suchte nach Hämatoidin-Krystallen im Harne mit verschiedenen Affectionen behafteter Kranken, nachdem Leyden sie in einem Falle von Nephritis bei Schwangeren gefunden hatte und fand dieselben bei Nephritis mit Oligurie, bei Anyloidniere, bei Scarlatina, bei Typhus und Icterus. (*Zeitschr. f. klin. Med. II. Bd. p. 470. Med. chirg. Rundsch. Jahrg. XXIII. p. 208.*) C. Sch.

**Ueber Aconit** theilt J. Simon in der Gaz. des hôpit. 1881 Nr. 134 folgendes mit: Die Aconittinctur wird entweder von den Wurzeln oder Blättern und Stengeln des Aconit bereitet. Obwohl auch die Gattung der Pflanze selbst schon viel zur Wirkung des

Alkoholats beiträgt, so z. B. das schweizerische wild wachsende Aconitum am aconitinreichsten ist, hängt die Wirkung doch hauptsächlich davon ab, welche Pflanzentheile zur Darstellung des Präparats verwendet wurden. Die Tinctur der Blätter und Stengel ist von fast gar keiner Wirkung; 200 Tropfen einem zweijährigen Kinde auf einmal gereicht, wirkte gar nicht. Die Tinctur der Wurzel ist viel wirksamer und giebt man 2—4jährigen Kindern 5—10 Tropfen pro Die und steigt bis 50—60 Tropfen. Bei ältern Kindern soll das Präparat energischer wirken, weshalb man auch Erwachsenen keine grössere Dosen reicht, da es sonst vasomotorischen Krampf, Prostration, allgemeine Abgeschlagenheit etc. hervorruft.

Das Präparat aus den schweizerischen Pflanzen ist um ein Drittel stärker als das aus den französischen und den der Vogesen. Die Wirkungen des Präparats sind wegen ihres Aconitingehalts calmirende und beziehen sich namentlich auf das Nervensystem, und zwar wirkt es in erster Reihe calmirend auf die Herz- und Lungen-Nerven, dann herabsetzend auf die Temperatur. Auf Haut und Schleimhaut wirkt es reizend; erzeugt in kleinen Dosen Ameisenkribbeln, Stechen, in grösseren Brennen, Speicheln; in giftigen Dosen endlich Unwohlsein, Erbrechen und Diarrhoe. Während Belladonna schon in gewöhnlichen Dosen Durchfall erzeugt, ist das bei Aconit erst in grossen Dosen der Fall. Es verursacht Herabsetzung und perverse Störung der Sensibilität, der endlich Muskeltorpor folgt. Die Intelligenz wird nicht gestört. Es verlangsamt die Blutcirculation und Respiration, wobei jedoch der Puls regelmässig bleibt; Harnsecretion vermehrt; Gesicht wird bleich, Hauttemperatur herabgesetzt, wobei etwas vermehrte Hauttranspiration. (*Med. chirg. Rundschau. Jahrg. XXIII. pag. 173.*)  
C. Sch.

**Vorkommen mit Eisenchlorid sich rothfärbender Harne bei Diabetes und bei acuten Exanthenen.** — Die Untersuchungen von Rudolf von Jaksch führten im Bezug auf das Verhalten der Eisenchloridreaction bei Diabetes zu folgenden Resultaten: 1) In allen Fällen, wo die Kranken unter comatösen Erscheinungen zu Grunde gingen, wurde die Reaction im Harne gefunden. 2) Sie tritt jedoch sehr häufig im Harne auf, ohne dass comatöse Erscheinungen zu constatiren waren. 3) Das Auftreten derselben ist unabhängig von der Nahrung, insbesondere aber von den Diabetikern häufig gereichter Fleischkost. 4) Auch die Einführung gewisser Medicamente können das Auftreten einer Rothfärbung des Harns mit Eisenchlorid nicht bewirken. Diese Reactionen fanden sich aber auch im Harn bei nicht an Diabetes leidenden Kranken, und zwar bei einem Symptomencomplex, der grosse Aehnlichkeit zeigt mit der sogenannten Acetonämie. Ausserdem wurde das Auftreten dieser Reaction constatirt im Eruptionsstadium

der Masern und des Scharlach, bei Flecktyphus und Abdominaltyphus. (*Zeitschr. f. Heilk. III. Bd. 17. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XXIII. pag. 287.*) C. Sch.

**Vorkommen von Zucker in der Oedemflüssigkeit.** — Ottomar Rosenbach hat zum ersten Mal mit aller Sicherheit in der aus einem Hydrothorax durch Punction entleerten Flüssigkeit Zucker gefunden und es gelang ihm später, diese Substanz in den Oedemflüssigkeiten so häufig zu constatiren, dass er im Gegensatz zu den Lehrbüchern, nach welchen Zucker in hydroptischen Ergüssen nur selten und dann auch nur spurweise auftritt, nach seinen Erfahrungen die Existenz von Zucker in Transsudaten von geringem Eiweissgehalt für ein nahezu constantes Vorkommniss halten möchte. Obwohl der Zuckergehalt in den prägnantesten Fällen kein irgendwie bedeutender, so kann doch der Nachweis leicht und deutlich geführt werden. Auch von Eichhorst ist in jüngster Zeit das Vorkommen des Zuckers in pleuritischen Exsudaten nachgewiesen, ein Factum, welches in den Beobachtungen R.'s seine Analogie und theilweise Erklärung findet; denn wenn schon die Stauungslymphe deutlichen Zuckergehalt zeigt, so wird die concentrirte Lymphe bei der Entzündung noch reicher daran sein müssen; auch haben ja zahlreiche Untersuchungen gelehrt, dass die Körperlymphe überhaupt Zucker als constanten Bestandtheil führt. (*Berl. ärztl. Zeitschrift 1882. 5. Med. chir. Rundschau. Jahrg. XXIII. pag. 289.*) C. Sch.

**Californische Rosinen.** — Im Jahre 1881 wurden in Californien 150,000 Kisten Rosinen zum Export verpackt. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 177.*) R.

**In den Blättern von Rhododendron occidentale** fand Troppman ein in Aether lösliches saures Harz, ein in Alkohol lösliches Harz, Chlorophyll, Fett, Tannin, Glucose, Wachs, Eiweiss und Pectin. Weder Arbutin noch ätherisches Oel konnte entdeckt werden. 12,18 Centig. des alkoholischen Extracts bewirkten bei dem Genannten ein brennendes Gefühl in Mund und Hals, anhaltenden Husten, Schmerz im Magen, Nausea und Gesichtsröthe. 60,90 Centig. einem Hunde gegeben bewirkten Erbrechen und Durchfall; 45,68 Centig. tödteten, subcutan angewandt, ein Kaninchen in 3 Stunden. (*Proc. Calif. Coll. Phar. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 177.*) R.

**Corrassa-Mischung.** — In den Zeitungen treibt sich ein Inserat umher, in welchem der ehrwürdige Herr Jos. T. Inman, Station D, New-York City, gratis ein Recept offerirt, welches schnell alle von Jugendsünden herrührende Krankheiten heilen soll.

Er ist wahrscheinlich einer der Haifische, welche auf diese unglücklichen Opfer Jagd machen, denn das Recept enthält Pflanzen — oder sind es vielleicht Thiere? — die auf der ganzen weiten Welt Niemand kennt als der Besitzer des Geheimnisses. Es lautet:

Extract von corrasa apimis . .	8 Drachmen.
Extract von selarmo umbelifera .	4 -
Gepulverte alkermes latifolia . .	3 -
Extract von carsadoc herbalis .	6 -

Das mysteriöse Recept ist von genauer Gebrauchsanweisung und einer längern rührenden Geschichte seiner Entdeckung in Süd-Amerika begleitet. Es ist fast überflüssig zu erwähnen, dass der ehrwürdige Priester sich freundlichst erbietet, gegen Einsendung von  $3\frac{1}{2}$  Dollars (13 Mark) „Selbstkostenpreis“ ein Päckchen des Mittels zu senden.

Die obige Adresse ist jedoch nicht die einzige, unter welcher dieser Menschenfreund segelt. Geo. B. Tuttle, 31 Maiden Lane, New-York, bringt ganz dasselbe Recept und Circular. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 207.)  
R.

**Amygdalus communis** wird nach Martin J. Murphy in den meisten Gegenden Californiens gezogen, aber beträchtliche Verluste treten durch Fröste in solchen Districten ein, welche für diese Cultur ungeeignet sind. Am besten kommt der Mandelbaum fort in den Küsten-Bergthälern in Mitte und Süden des Staates, wo er geschützt ist gegen Fröste und kalte Winde und atmosphärische Feuchtigkeit findet. Die für dieses Klima am besten passende Varietät ist die von Languedoc, die spät blüht und kräftig treibt. Auf einen Acker Land werden etwa 100 Bäume gepflanzt, deren durchschnittlicher Fruchtertrag ist: 3 Jahre alt 50, 4 Jahre 200, 5 Jahre 500, 6 Jahre 1000, 7 Jahre 1500, 8 Jahre 2000 Dollars, ältere Bäume tragen noch mehr Früchte. Der Durchschnittspreis für süsse Mandeln ist 14 Cents, für bittere 10 Cents das halbe Kilog., die letztern werden in Californien nicht viel cultivirt. Der Bleichungsprocess, um den Mandeln ein gleichförmiges Aeussere zu geben und Insecten zu vernichten, besteht im Verbrennen von Schwefel auf Trögen, in welchen sich die Mandeln befinden. Bei drei Versuchen erhielt Murphy aus californischen bittern Mandeln 39,5, 34 und 32,7 % fettes Oel (durch Auspressen?). (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 175.)  
R.

**Der Olivenbaum** wurde in Californien zuerst angepflanzt 1769 durch die spanischen Missionare in San Diego. Es war wahrscheinlich eine wilde Varietät, denn die Frucht ist kleiner und nicht so zahlreich, wie bei den französischen und italienischen

Arten. Jerome J. B. Argenti giebt an, dass die Olive jetzt in den südlichen und centralen Theilen Californiens in grosser Ausdehnung zur Oelfabrication cultivirt wird. Durch Vergleichung meteorologischer Tabellen findet der Genannte, dass das Clima von Colfax dem von Rom ähnlich ist, Sacramento — Neapel, Los Angeles — Alexandria, Chico — Jerusalem, und glaubt, dass die Olive in Californien eine noch viel weitere Ausdehnung haben könne. Am besten gedeiht der Baum in einem trocknen, kalkigen und sandigen Boden und kann vermehrt werden aus Samen, Senkern, Schösslingen, Reisern und den kleinen Anschwellungen oder Knoten, welche die Italiener novoli nennen. Werden Samen benutzt, so wird der Fruchtbrei entfernt, der Kern zur Erweichung in starke Lauge eingeweicht, dann ausgesetzt und gelegentlich bewässert. Der Sämling wird im Alter von 2 bis 3 Jahren verpflanzt. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 178.*) R.

**Zur Isolirung von Strychnin** empfiehlt Allen eine Mischung von gleichen Volumen Aether und Chloroform, nachdem es frisch aus einer wässerigen Lösung gefällt ist. Aether allein hat sehr wenig lösende Kraft und Chloroform allein trennt sich nur langsam von der wässerigen Flüssigkeit. (*Analyst. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 53.*) R.

**Camphorirtes Chloralhydrat.** — Simons beobachtete einen Vergiftungsfall durch eine Mischung von gleichen Theilen Campher und Chloralhydrat und kam auf die Idee, dasselbe Präparat in therapeutischen Dosen anzuwenden. 20 Tropfen dieser Mixtur in einem Tranke beendigten einen Anfall von acuter Manie. Simons glaubt, dass dieses Mittel mit guten Erfolgen gegen Hydrophobie, Tetanus und Delirium tremens dienen könnte. (*Med. Press and Circ. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 86.*) R.

**Ueber Oleum Betulae lentae** macht George W. Kennedy folgende Mittheilungen aus Seidle's Fabrik in Middleport (Pennsylvania): Bei Anlage einer solchen Destillation ist vor Allem darauf zu achten, dass viel Material und viel Wasser bequem zur Hand sei. Bisweilen wird ausschliesslich das Teaberry-Blatt (Wintergrün), zu andern Zeiten Birke mit Wintergrün gemischt, zur günstigen Jahreszeit nur Birke angewandt und das aus allen erhaltene Oel wird gemischt und als Wintergrünöl verkauft. Lange Zeit hielt man diese Oele für fast identisch, und es war Kennedy's Absicht, echtes Birkenöl zu erhalten, um auf dieses die Prüfungen für Wintergrünöl anzuwenden.

Benutzt wird *Betula lenta* (cherry, sweet, black birch), die in feuchten Wäldern von Neu-England bis Illinois und südlich längs der Alleghanys vorkommt, und zwar der ganze Baum mit Ausnahme einiger Schösslinge nahe dem Boden. Diese liefern im Laufe von je 5 Jahren neues Destillationsmaterial, so dass durch diese Industrie die Bäume nicht ausgerottet werden, wie man annehmen könnte. Am liebsten wendet man kleine Bäume an. Das Material wird durch eine Schneidemaschine zerkleinert und mit der nöthigen Wassermenge in die Apparate gebracht, die entweder kupferne Schlangenkühler alten Styls oder kupferne U-förmige Kühler haben. Die letzteren werden bevorzugt, weil nur die ersten Portionen des Destillats Oel enthalten, während durch die Schlangenkühler mehrere Eimer Wasser passiren, bevor ein Tropfen Oel erscheint. Das abgeschiedene rohe Oel enthält noch etwas Wasser und Pflanzensubstanz, wird in Gefässen mit einem Spunde nahe am Boden absetzen gelassen und dann abgezapft. Diese Rectification dauert nur kurze Zeit. Zu successiven Destillationen wird natürlich dasselbe Wasser benutzt.

Der Riechstoff scheint aus der Rinde völlig ausgezogen zu werden, denn der Blasenrückstand hat nicht den geringsten Geruch oder Geschmack. Eine vorherige Maceration des Materials mit Wasser, zur Entwicklung des Oels, scheint nicht immer nöthig zu sein, doch ist die Ausbeute von macerirter Rinde gegen 20 % reicher; nur die innere, dickere, mehr schwammige Rindenschicht zunächst dem Holze enthält das Oel. Im October, zur Zeit des Blätterfalles, wird die Fabrikation fast gar nicht betrieben, weil man dann kaum 30 % des Ergebnisses anderer Monate erhält.

Wasser von Kohlenminen kann nicht benutzt werden, weil es Schwefel und Schwefelverbindungen enthält, welche eine Minder- ausbeute von mindestens 75 % verursachen, so dass man statt 2 Kilog. Oel nur 500 g. erzielt.

Die Gesamtölmenge einer ganzen Birke im grünen Zustande ist 2½ Kilog. von 1120 Kilog. Material oder 0,23 %. Wintergrünkraut giebt im Durchschnitt von derselben Menge 9 Kilog. oder 0,80 %, aber das Sammeln dieser Pflanze ist bei dem hohen Arbeitspreise zu kostspielig. Das Sammeln von 1120 Kilog. Birke kostet 4 Dollars, von Wintergrün gegen 30 Dollars, wobei trotzdem der Sammler kaum seinen Lebensunterhalt verdient.

Das wie oben angegeben dargestellte Oel von *Betula lenta* ist völlig farblos, mit starkem, angenehm aromatischem Geruch, mit süsslich aromatischem Geschmack. Sein specifisches Gewicht ist dem des Wintergrünöls fast gleich 1,178. Es siedet kräftig bei 424 bis 436° F., der Siedepunkt steigt und bleibt bei 442° F. stationär, also ein wenig höher als Oel von tea-berry oder Wintergrün, das bei 431° F. siedet. Beim Sieden nimmt das Oel eine hellröthlich braune Farbe an.



Ebenso wie Gaultheriaöl wird es durch Eisenchlorid in Wasser dunkel violett, mit concentrirter Kali- oder Natronlösung bildet es eine feste krystallinische Masse. Mit Salpetersäure erhitzt, entstehen orangegelbe Krystalle unter Entwicklung von salpetriger Säure; mit kalter Salpetersäure behandelt, tritt Krystallisation von Methyl-Nitrosalicylat ein; mit Salzsäure behandelt, bilden sich nach mehrtägigem Stehen weisse Krystalle in Menge.

Wird 1 Tropfen Oel zu 30 g. Kalkwasser zugesetzt, so verschwindet der Geruch vollständig und es entsteht ein voluminöser Niederschlag von methyl-salicylsaurem Kalk, wie es Wellcome auch beim Wintergrünöl beobachtete. Mit Schwefelsäure tritt eine dunkelrothe Färbung ein, dasselbe geschieht auch, wenn zur Destillation Wasser von Kohlenminen benutzt wird. Mit Jod behandelt, wird die Farbe viel dunkler und das Oel nimmt Syrupconsistenz an. Bis auf den geringen Unterschied im Siedepunkt scheint Oel von *Betula lenta* mit Wintergrünöl identisch zu sein.

Seidle verschickt sein Oel in 12½ Kilog.-Kannen hauptsächlich nach New-York, wo es als Wintergrünöl verkauft wird, ob es auch von Birke, Birke und Wintergrün oder Wintergrün allein stammt. Er erhält dafür 2 Dollar 65 Cents pro 500 g.; sein Nettogewinn ist gegen 50 %, noch einmal so viel, als die Darstellung kostet. Trotz der anscheinenden Identität dürfte es doch passlicher sein, das Oel als *Oleum Betulae lentae* und nicht als *Oleum Gaultheriae* in den Handel zu bringen, es würde auch unter seinem wahren Namen einen Markt finden. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 49—53.)  
R.

### Chloro-carbolisirte Baumwolle gegen Zahnschmerz.

Garrison empfiehlt gegen Zahnschmerz in Folge eines blossliegenden Nervs und auch gegen manche Fälle von Zahnneuralgie folgendes Mittel: Chloralhydrat und Carbolsäure werden zu gleichen Theilen gemischt, wodurch eine Flüssigkeit entsteht, in welche 1 bis 2 Tage eine genügende Menge Baumwolle von *Populus canadensis* (Cotton-wood tree) gebracht wird. Sie wird dann zur Entfernung überflüssiger Feuchtigkeit ausgedrückt und ist zum Gebrauch fertig. Die Höhlung des schmerzenden Zahnes wird gründlich getrocknet, mit dieser chloro-carbolisirten Baumwolle gefüllt und mit Wachs oder einer andern für Wasser undurchdringlichen Substanz bedeckt. Die Baumwolle von *Populus canadensis* ist zu diesem Zwecke besser als gewöhnliche Baumwolle, weil sie stärker und kürzer ist, sich leichter theilen und zu Pfröpfchen für kleine Höhlungen formen lässt. (*Western Med. Report*. — *American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 86. seq.)  
R.

**Auf die Nachtheile des Leberthrans für kleine Kinder** macht der französische Gesundheitsrath in der „Revue Médicale“ sehr ernstlich aufmerksam. Alle Aerzte wissen, welche vernichtende Wirkung mangelhafte Alimentation, namentlich thierische Nahrung auf die Gesundheit kleiner Kinder hat. Fettsubstanzen sind für die Ernährung neugeborener Kinder ebenso wenig geeignet wie Eiweissstoffe, natürlich mit Ausnahme des Caseins, das sich ja normal in der Milch findet und als leicht verdaulich erwiesen ist. Thatsächlich fehlen in der ersten Lebenszeit die zum Emulsioniren von Fettstoffen nöthigen Säfte fast ganz, und die in diesem Stadium der Existenz zwar enorm entwickelte Leber scheidet nur wenig Galle aus. Die Untersuchungen von Langendorf und Zweifel erwiesen, dass bei jungen Kindern die Emulsionskraft des Pancreassaftes fast gleich Null oder wenigstens nur ganz gering markirt ist. Diese physiologischen Erfahrungen indiciren genugsam, dass Fette, namentlich Leberthran, weit davon entfernt sind, dem Kinde zu nützen, sondern nur seine Gesundheit schädigen und die Verdauungsfunktionen in ihrem Bestande schwer beeinträchtigen. (*British Medical Journal. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 88.*) R.

**Die Propylbenzoesäure** stellten R. Meyer und E. Müller synthetisch dar, indem sie feuchte Kohlensäure auf Brompropylbenzol und Natrium wirken liessen. Die Propylbenzoesäure  $C^{10}H^{12}O^2$  schmilzt bei  $140^{\circ}$  und krystallisirt aus wässerigem Alkohol in schönen glänzenden Nadeln. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 698.*) C. J.

## C. Bücherschau.

**Die Pflanze.** Vorträge aus dem Gebiete der Botanik von Dr. Ferdinand Cohn. Professor an der Universität zu Breslau. Breslau. J. U. Kerns Verlag. 1882.

Das vorliegende Buch gehört zur populären naturwissenschaftlichen Litteratur in des Wortes edelster Bedeutung; er ist keine jener mehr oder weniger ungeschickten Compilationen, die aus 3 oder 4 Büchern zusammengeschrieben werden; sondern einer der Meister der Wissenschaft verlässt seinen akademischen Lehrstuhl, um einem grösseren Kreise gebildeter Laien seine Wissenschaft in wohl abgerundeter, häufig dichterisch schwungvoller Form vorzuführen.

Wie der Verf. in der Vorrede ausführt, gehört die Bekanntschaft mit den wichtigsten naturwissenschaftlichen Problemen, mit den Methoden, welche zu ihrer Lösung versucht und mit den Ergebnissen, die durch dieselben gewonnen sind, nothwendig zur allgemeinen Bildung und Mangel naturwissenschaftlicher Kenntnisse stört nicht bloss die Harmonie der Bildung, sondern vermindert auch das Maass des edelsten geistigen Geniessens, welches sich uns durch das Ver-

ständniss der Natur eröffnet. Einem solchen Streben, sich diese Kenntnisse, speciell in der Botanik zu erwerben, will das Buch als Führer dienen. Offenbar hat sich der Verf. ein anderes, älteres Werk: Schleiden, das Leben der Pflanze, als Muster genommen und wie wir glauben, ist er diesem berühmten Werk ein würdiger Nachfolger geworden.

Kein Fachgenosse, auch wenn ihm die Botanik im Lauf der Zeiten vielleicht in den Hintergrund getreten ist, wird das Buch, wenn er es in ruhigen Stunden gelesen, und wir sind überzeugt, ein Jeder wird es auslesen, ohne lebhafte Befriedigung aus der Hand legen; ganz besonders aber halten wir es geeignet, in unsern jungen Collegen den Eifer für das Studium der scientia amabilis zu erwecken.

Um schliesslich einen Begriff von der Reichhaltigkeit des Inhalts zu geben, wollen wir die Titel der einzelnen Vorträge auführen: Botanische Probleme. — Goethe als Botaniker. — Der Zellenstaat. — Licht und Leben. — Der Pflanzenkalender. — Vom Pol zum Aequator. — Vom Meeresspiegel zum ewigen Schnee. — Was sich der Wald erzählt. — Weinstock und Wein. — Die Rose. — Insektenfressende Pflanzen. — Botanische Studien am Meeresstrande. — Die Welt im Wassertropfen. — Die Bakterien. — Unsichtbare Feinde in der Luft. — Die Gärten in alter und neuer Zeit. Hch.

Hilfstabellen für das Laboratorium zur Berechnung der Analysen. Berechnet und zusammengestellt von M. Richter. Berlin 1882. Verlag von Julius Springer.

Das kleine, handliche Buch enthält 7 verschiedene Tabellen und zwar: Atomgewichte der Elemente; Multipla der Atomgewichte (1—9); Moleculargewichte; Tabellen zur Berechnung der Analysen; Tabellen zur Berechnung von Wasseranalysen; Volumetrie; Tabellen zur organischen Analyse. Entsprechende Anleitung zum Gebrauche der Tafeln, sowie zur Berechnung von Wasseranalysen ist beigelegt, und kann man danach sich sehr leicht orientiren.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Die Apotheker-Gesetze nach Deutschem Reichs- und Preussischem Landesrecht. Mit sämmtlichen Ergänzungen und Erläuterungen für den practischen Gebrauch zusammengestellt von W. Staas. Vierte Auflage. Neu bearbeitet von C. Zander. Berlin 1882, Gärtner's Verlagsbuchhandlung. Preis 3 Mark.

Das vorliegende Werk ist eine Umarbeitung des früher sehr beliebten Handbuches von W. Staas, „die preussischen Apotheker-Gesetze“, welches in dritter Auflage im Jahr 1870 erschien. Es hat durch die Neubearbeitung an Brauchbarkeit noch sehr gewonnen, weil die auf denselben Gegenstand bezüglichen Verordnungen immer an einer Stelle übersichtlich vereinigt sind und wird daher, wenn schon es sich an Reichhaltigkeit und Vollständigkeit mit den bekannten Böttger'schen Werken nicht messen kann, auch ferner als Berather in allen den Apotheker betreffenden Rechtsfragen willkommen sein.

Dresden.

G. Hofmann.

**Hoffmann's Pflanzenatlas.**

Mit den Lieferungen 11 und 12, die Abbildungen von Pflanzen aus der 19. bis 24. Classe des Linné'schen Systems bringen, ist dieses botanische Bilderwerk nunmehr abgeschlossen und mag Laien empfohlen sein.

Jena.

*M. Schultze.***Wagner's deutsche Flora. II. Auflage von Dr. August Garcke.**

Die vorliegenden Lieferungen 7 bis 13 (Umbelliferen — Amentaceen) entsprechen in ihrer Bearbeitung den früher erschienenen, so dass dies hübsche Werk nun fortgesetzt empfohlen werden kann. Durch die zahlreichen guten Abbildungen wird es auch Anfängern leicht werden, sich in die Systematik einzuarbeiten.

Jena.

*M. Schultze.***Rudolf v. Wagner's Jahresbericht über die Leistungen der chemischen Technologie mit besonderer Berücksichtigung der Gewerbestatistik für das Jahr 1881, fortgesetzt von Dr. Ferdinand Fischer. Leipzig, Otto Wigand.**

Ein stattlicher Band von 68 Bogen ist darüber erschienen und mit grossem Fleisse bearbeitet worden. Der bekannte Verfasser, Dr. Fischer in Hannover, hat als Nachfolger Wagner's in der Herausgabe völlig Eintheilung und Besprechungsweise beibehalten, wie sie Wagner in bewährter Weise schon seit lange gebrauchte. Als sehr vollständiger Ueberblick über das Gewerbe, soweit die Chemie eingreift, dient dieser Jahresbericht als unentbehrliches Nachschlagebuch für die täglichen Fragen des Gewerbes an den Chemiker und ist daher Allen zu empfehlen, welche mit diesen Zweigen in nähere Berührung gelangen.

*Dr. E. Reichardt.***Kortfattet practisk Veiledning til Undersøgelsen af pathologisk Urin og Urinconcementer. Udarbejdet til Brug for Laeger og Pharmaceuter af H. J. Möller cand. pharm. (Kurzgefasste practische Anleitung zur Untersuchung von pathologischem Urin und Urinconcrementen. Ausgearbeitet zum Gebrauche für Aerzte und Pharmaceuten von H. J. Möller, Apotheker.)**

Das vor kurzem erschienene kleine Werkchen (112 Seiten in octavo) ist dem Bedürfnisse des Apothekers und des Arztes, der ohne grossen Zeitverlust die wichtigsten Untersuchungen eines pathologischen Harnes vornehmen will, so vorzüglich angepasst, so instructiv geschrieben und so kritisch in der Wahl der Methoden, dass man sehr bald beim Durchlesen desselben erkennt, dass der Verfasser alles, was er sagt, selbst geprüft und bezüglich der Anwendbarkeit in Apotheke und Krankenzimmer sorgfältig untersucht hat.

Ich mache deshalb auf dieses kleine Werkchen aufmerksam, weil eine Uebersetzung desselben ins Deutsche recht wünschenswerth wäre. Autor und Verle-

ger würden sich jedenfalls bald überzeugen, dass die Kosten der Uebersetzung schnell durch den Absatz gedeckt würden, den ein solcher kleiner Leitfaden bei den Deutschen Apothekern finden muss.

Arthur Meyer.

Technik der Experimentalchemie. Anleitung zur Ausführung chemischer Experimente beim Unterrichte an höheren und niederen Schulen für Lehrer und Studirende von Dr. Rudolf Arendt. Leipzig 1881 bei Leopold Voss. 2. Band in 4 Lieferungen.

Dieser das Werk abschliessende Band ist für Schulen höherer Ordnung bestimmt und erfüllt in ebenso gründlicher als umfassender Weise die übernommene Aufgabe. Diese ist zunächst nicht den Schülern, sondern den Lehrern gewidmet, welche meist keine andere Gelegenheit finden, die Handhabung der zum Unterrichte dienenden Apparate und Instrumente kennen zu lernen als den langsamen mühevollen Weg eignen Probirens ohne Anleitung, welches nicht immer zum Ziele führt. Das Anschauen der die academischen Vorlesungen begleitenden Experimente giebt Niemanden einen Einblick in die zu den letzteren erforderlichen Vorbereitungen und Bedingungen, noch weniger die Geschicklichkeit und Sicherheit zur eigenen Ausführung derselben. Diese können selbst bei längerem Studium, als die Meisten ermöglichen können, durch analytische und synthetische Arbeiten, welche anderen Zielen folgen, nicht in ausreichendem Maasse erworben werden.

Mit Recht nennt es der Verfasser einen Mangel, dass den Lehrern, von welchen die Kunst des Experimentirens verlangt wird, bis jetzt an keiner Universität practische Curse in der Experimentalchemie geboten werden. Diesen Mangel so viel als möglich abzuschwächen, ist die Hauptaufgabe seines so recht eigentlich für Lehrer geschriebenen Buches.

Dasselbe macht mit allen Erfordernissen zur sichern Ausführung chemischer Experimente bekannt und berücksichtigt zu diesem Zwecke die Eigenschaften und Veränderungen der Stoffe, die Beschaffenheit der Apparate, die Art ihrer Handhabung nebst allen Vorbereitungen und Vorsichtsmaassregeln. Die Anordnung des Werkes, welches kein Lehrbuch sein soll, sondern vielmehr eine genügende theoretische Ausbildung voraussetzt, ist so getroffen, dass das gebotene Material dem umfangreichsten Unterrichte genügt, aber ohne Störung des Zusammenhanges je nach den vorhandenen Mitteln eine Auswahl weniger Experimente gestattet.

Der erste Abschnitt handelt von den Eigenschaften und Veränderungen der Grundstoffe, der zweite Abschnitt von der Bildung, Zerlegung und gegenseitigen Einwirkung von Oxyden, Sulfiden und Chloriden, der dritte Abschnitt von den Salzen, der vierte Abschnitt von den verschiedenen Mitteln zum Oxydiren, Chloriren, Reduciren und den Spaltungen und Umsetzungen im Radical, endlich der fünfte Abschnitt von den Wasserstoffverbindungen.

Dr. C. Gänge.

---

#### Berichtigung.

S. 520 Z 5 v. u. lese man statt 0,5 % Kalipermanganatlösung 0,1 %.

---

# ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
17. Band, 8. Heft.  
~~~~~

## A. Originalmittheilungen.

### Neue Farbenreactionen der Alkaloïde.

Von Dr. Carl Arnold.

#### I.

a) Coniin. Mischt man einige Tropfen syrupdicker Phosphorsäure mit einem Tropfen Coniin und verdampft die Mischung in einem weissen Porzellanschälchen über einer kleinen Flamme, so nimmt sie eine schön grüne bis blaugüne Färbung an.

b) Nicotin, ebenso behandelt, giebt eine tiefgelbe bis orange-gelbe Färbung. Die Verdampfungsrückstände sind in Wasser mit den betreffenden Farben löslich. Am sichersten erhält man diese Reactionen, wenn man die Mischung auf dem Wasserbade einige Zeit (5 — 10 Minuten) erhitzt. Coniin giebt in diesem Falle eine mehr reingrüne Färbung.

c) Aconitin. Die bekannte Violettfärbung dieses Alkaloïds beim Verdampfen mit Phosphorsäure erhält man leicht und sicher, wenn man einige Partikelchen des Alkaloïds mit mehreren Tropfen syrupdicker Phosphorsäure verrührt und längere Zeit (10 — 15 Minuten) auf dem Wasserbade erwärmt.

Die syrupdicke Phosphorsäure wurde durch Lösen von Phosphorsäureanhydrit oder Metaphosphorsäure (Acid. phosphor. glaciale) in officineller Phosphorsäure erhalten. Es möchte von grossem Interesse sein, festzustellen, ob dies Selmi'sche Ptomaconiin die vorerwähnte Coniinreaction giebt.

#### II.

Verreibt man ein Partikelchen einer der nacherwähnten Alkaloïde etc. mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure, erwärmt gelinde, und setzt dann mittelst einer Glascapillare unter Umrühren tropfen-

weise concentrirte (30—40 %) alkoholische, event. wässrige Kalilauge zu, bis diese schliesslich im Ueberschusse vorhanden, so treten im Verlaufe oder zu Ende dieser Manipulation nachstehend angeführte Farbenerscheinungen auf.

	Alkoholische Kalilauge	Wässrige Kalilauge	
Atropin . .	farblos	farblos	
Aconitin . .	gelblich	gelblich	
Brucin . .	schmutzig gelb, nach dem Abspülen mit Wasser löst sich der Rückstand auf erneutem Zusatz von Wasser mit orangerother Farbe auf	durch röthlich in gelb	
Codein . .	farblos	durch röthlich in hellgrün und schmutzig weiss	Erhitzt man mit Schwefelsäure bis zur beginnenden Bräunung, so giebt Codein die nachher erwähnten Morphinreactionen.
Colehicin' .	aus schmutzig gelb ins Citronengelbe	ebenso	
Delphinin .	durch röthlich ins Farblose	ebenso	
Digitalin .	aus braun ins Gelbliche	aus braun ins Schmutziggrüne, dann gelb und endlich schm. gelb	
Emetin . .	aus braun ins Gelbweisse	ebenso	
Morphin	aus dem gelblichen ins schmutzig Röthliche, dann stahl- bis himmelblau, durch mehr Kalilauge nach kurzer Zeit schön kirschroth werdend. Wasser nimmt den Rückstand zum Theil mit rothvioletter Farbe auf, der unlösliche Theil wird schön blau bis blaugrün und löst sich mit dieser Farbe in neu zugesetzt. Wasser	durch roth in schönes Moosgrün, durch mehr Kalilauge schmutzig gelbbraun	Je stärker das Morphin mit Schwefelsäure erhitzt wurde, desto intensiver ist die blaue Färbung beim Zusatz der alkoholischen Kalilauge.

	Alkoholische Kalilauge	Wässrige Kalilauge	
Narceïn .	aus braungelb ins Braunrothe, dann in schön hellroth, durch mehr Kalilauge schmutzig weiss	ebenso.	
Narcotin	Erhitzt man mit Schwefelsäure, bis gelbe Färbung oder die charakteristisch violette Färbung entsteht, und setzt dann die Kalilauge zu, so tritt prachttvoll orangerothe Färbung auf, welche auf Zusatz von Wasser sich gelb löst.	Verfährt man wie neben, so erhält man gummiguttgelbe Färbung, in Wasser löslich.	
Papaverin .	aus violett durch röthlich ins Farblose	aus violett ins Farblose	
Solanin .	aus gelb ins Blau- oder Rothviolette (besonders nach einigem Stehen deutlicher werdend) durch mehr Kalilauge weissgrau. Setzt man hierauf tropfenweise Schwefelsäure bis zum Ueberschusse zu, so entsteht bald kirschrothe Färbung, auf Zusatz von Wasser verschwindend	aus gelb ins Violette, dann grün, dann schmutziggelbbraun. Setzt man hierauf Schwefelsäure wie neben zu, so stehen die gleichen Erscheinungen auf.	Am besten gelingt diese Reaction beim Lösen in kalter Schwefelsäure. Sobald beim Erwärmen das Solanin braune Färbung angenommen hat, tritt die Reaction nicht mehr ein.
Strychnin .	gelblich	sehr rasch durch orange in gelblich, dann grün, röthlich und schliesslich farblos	
Veratrin .	aus kirschroth ins Braunrothe	aus kirschroth ins Braungelbe, dann schmutzig-violett	



Picrotoxin, Cantharidin, Pilocarpin, Caffein, Nicotin, Coniin zeigen keine Farbenänderungen.

Von diesen vorerwähnten Reactionen sind als charakteristisch zu bezeichnen vor allem die des Narcotins mit alkoholischer Kalilauge, ferner die des Morphins und des Codeins. Des letzteren Verhalten in der Kälte unterscheidet es vom Morphin, beim Erwärmen mit Schwefelsäure scheint es in Morphin, resp. in dieselbe Verbindung wie Morphin übergeführt zu werden. Die Violettfärbung des Solanins nach einem gewissen Zusatze von alkoholischer Kalilauge kann durch zu raschen Zusatz eines Ueberschusses derselben leicht übersehen werden, jedoch dürfte der Uebergang des weissgrauen Rückstandes ins schön Kirschrothe auf Zusatz von überschüssiger conc. Schwefelsäure, sowie das Verschwinden dieser Färbung auf Zusatz von Wasser als charakteristisch bezeichnet werden.

### III.

Verreibt man ein Partikelchen der nacherwähnten Alkaloide etc. mit einigen Tropfen conc. Schwefelsäure auf einer weissen Porzellanplatte und rührt hierauf in die Mischung successive einige kleine Kryställchen von salpetrigsaurem Natron ein, so treten nacherwähnte Färbungen auf, die nach dem Verrühren mit tropfenweise zugesetzter concentrirter (30—40%), alkoholischer, event. wässriger Kalilauge bis zum Ueberschusse die unten angegebenen Farbenveränderungen erleiden. Ein vorheriges Erwärmen mit der Schwefelsäure ist nur in den speciell erwähnten Fällen nöthig und rathsam: (Setzt man zu conc. Schwefelsäure ein Körnchen Kaliumnitrit und hierauf tropfenweise alkohol. Kalilauge, so entsteht eine schön blaue, beim Umrühren sofort verschwindende Färbung).

	Schwefelsäure und Natrium- nitrit färben	Zusatz alkohol. Kalilauge färbt hierauf	Bei Anwendung wässriger Kali- lauge ist die Färbung	
Aconitin.	schmutzig blass- gelb	ebenso	braun bis braungelb	Je mehr Natrium- nitrit zugesetzt wurde, desto intensiver traten die Färbungen auf. Homatropin, hy- drobromat. Ladenburg zeigte nach dem Ver- jagen des HBr durch Erwärmen mit Schwe- felsäure dasselbe Ver- halten wie Atropin
Atropin	tiefgelb bis orange	prachtvoll röthviolett, bald in blass- rosa über- gehend	farblos	

	Schwefelsäure und Natrium- nitrit färben	Zusatz alkohol. Kalilauge färbt hierauf	Bei Anwendung wässriger Kali- lauge ist die Färbung	
Brucin .	gelborange	ebenso	schmutz. braun	
Codein .	zuerst tiefgrün, allmählich stahl- blauer Rand, bald das Ganze blaugrün, spä- ter braun	gelb	durch schmutzig grün in braun	viel Natriumnitrit er- zeugt sofort tiefgrüne, dann ins Braune ge- hende Färbung
Colchicin	schmutzig grün	gelb	durch schmutzig braungrün in gelb und roth- braun	
Delphinin	rothbraun	schmutzig gelb- weiss	durch röthlich in farblos braun	
Digitalin	aus braun in schmutzig kirschroth	schmutzig gelb- grau		
Emetin .	schwarzgrün	durch schmutzig braun in gelb- weiss	durch roth in gelb und gelb- braun	
Morphin	ähnliche, doch weniger deut- liche Färbung wie Codein	tiefgelb	Wie in Abthei- lung II.	viel Natriumnitrit bringt sof. tiefgrüne, dann ins Braune ge- hende Färbung hervor
Narcein	erst schmut- zig braun- grün, dann hellblauer dunkler wer- dender Rand, allmählich wird die Mi- schung schön violett und geht dann ins Rothvio- lette bis Blut- rothe über	gelb	durch orange in gelb und schmutzig braun	Erwärmt man die Mischung, sobald sich d. blaue Rand zeigt, ganz ge- linde, so nimmt sie rasch ganz prachtvoll blau- violette Fär- bung an.
Narcotin	durch röthlich, grün und braun allmählich ins Kirschrothe	schmutzig orange	jeder einfallende Tropfen färbt grün, Ueber- schuss der Kali- lauge schmutzig grün	Erwärmt man Nar- cotin mit Schwe- felsäure, bis es gelblich oder characteristisch violett wird, und setzt hierauf Na- triumnitrit zu, so tritt sofort prachtvoll kirschrothe Fär- bung auf.

	$\text{NaNO}_3$ + $\text{H}^2\text{SO}_4$	Alkoholische Kalilauge	Wässrige Kalilauge
Papaverin	schwarzgrün am Rande bläulich	blaugrün, dann Stich in roth- violett, dann schmutzig röth- lich weiss	durch schmutzig braun ins Gelbe
Solanin .	schmutzig braungelb	schmutzig gelb	durch braun in schmutzig braungelb
Strychnin	schmutzig gelb	prachtvoll orangeroth	durch braun- grün in schmutzig rothbraun
Veratrin	rothbraun	schmutzig braungelb	durch schmutzig grün in schmutzig braun.

Picrotoxin, Cantharidin, Pilocarpin, Caffein, Nicotin, Coniin, zeigen keine auffallenden Veränderungen. Die Reactionen des Atropins, Narceïns, Narcotins, Strychnins sind als ebenso schön wie charakteristisch zu bezeichnen. Ein Uebergang aus der durch die Schwefelsäure entstandenen Braunfärbung ins schmutzig aber deutlich Kirschrothe findet ausser beim Digitalin bei keinem andern der geprüften Alkaloide statt.

Jede der angeführten Reactionen wurde mit 2, viele mit 3, von verschiedenen Quellen stammenden Sorten desselben Alkaloïds vorgenommen. Die angeführten Reactionen erfordern zum Theil, wie namentlich der successive und schliesslich im Ueberschusse stattfindende Zusatz der Kalilauge, eine gewisse Uebung. Die auftretenden Farben werden in vielen Fällen anders wie von mir gedeutet werden; es ist oft recht schwer zu entscheiden, ob man eine Farbe braungrün oder grünbraun etc. nennen soll, jedoch wird bei den charakteristischen Reactionen die Farbenangabe wohl zutreffend sein. Bei den nahen Beziehungen der deutschen Apotheker zur gerichtlichen Chemie darf ich wohl hoffen, dass meine Angaben in pharmaceutischen Kreisen recht bald Veranlassung zur Prüfung und Kritik geben werden.

Hannover, chem. Laborat. d. k. Thierarzneischule, d. 14. Juli 1882.

**Mittheilungen von Dr. S. Kappel in Erlangen.****A. Ueber die Bildung von Salpetersäure und salpetriger Säure.**

Die Veranlassung zu meinen Untersuchungen über diesen Gegenstand gab die bekannte Thatsache, dass, wenn man Kupfer mit Ammoniak in Berührung bringt, die blaue Lösung schon nach kurzer Zeit Spuren von Salpetersäure enthielt. Ich benutzte dies alljährlich, um den Schülern zu beweisen, wie leicht Ammoniak im Beisein einer Base und Luft in Salpetersäure übergehe, wodurch es begreiflich wird, dass die Salpeterbildung in der Natur ihre Entstehung dem anwesenden Ammoniak bei Gegenwart starker Basen verdanke.

Das Experiment wurde in einem Kolben gemacht, in welchem Kupferschnittzel mit Ammoniak übergossen und welcher verkorkt und bei Seite gestellt wurde. Nach kurzer Zeit konnte Salpetersäure durch Eisenvitriolprobe oder Indigo nachgewiesen werden. Nach längerem Stehen bläute sich die Flüssigkeit immer mehr und die Salpetersäure nahm zu, während der Ammoniakgeruch abnahm. Nach etwa einem Jahre war der stechende Geruch ganz verschwunden, und die Flüssigkeit enthielt Nitrate und Nitrite. Beim Versetzen derselben mit Schwefelsäure entwichen massenhaft die charakteristischen gelbbraunen Dämpfe. Der Umstand, dass in einem zugestopften Kolben alles Ammoniak sich in salpetrige Säure und Salpetersäure verwandelte, liess mich fast vermuthen, dass die Oxydation weniger auf Kosten des Sauerstoffs der Luft, sondern auf der des Wassers vor sich gehen könnte. Um diese Prozesse näher zu studiren, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, welche im Nachstehenden verzeichnet sind.

Notizen über das Verhalten von Kupfer gegen Ammoniak und Luft finden sich in der 6. Auflage von Gmelin-Kraut. Bd. III. p. 652; dort heisst es bei Kupferoxyd-Ammoniak:

„Bei Einwirkung von Ammon auf Kupferoxyd unter Luftzutritt (Malaguti und Sarzeau Ann. Chim. Phys. [3] 9, 441) oder auf Kupfer bei Gegenwart von Luft und Sauerstoff entsteht stets salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak, (Schönbein Berl. Akad. Ber. 1856, 580; Jahresbericht 1856, 311) und zwar nimmt nach Berthelot und Péan de St. Gilles (Ann. Chim. Phys. [4] 1,381; Jahresbericht 1863, 273) das Kupfer genau doppelt so viel Sauer-

stoff auf, wie das Ammoniak. Die letztere Einwirkung findet unter Wärmeentwicklung statt, Peligot, (Compt. rend. 47,1034). Sie wird bei Zusatz von einigen Tropfen Salmiaklösung, Schweizer, (Journ. f. prakt. Chem. 76,344; Jahresbericht 1859, 217) oder Platinchloridlösung, Knop, (Chem. Centralblatt 1859, 463) erheblich befördert.“ Und weiter unter salpetrigsaures Kupferoxyd-Ammoniak heisst es: „Bildet sich beim Einwirken von Luft auf eine Lösung von Kupferoxydul oder kohlen-saures Kupferoxyd in Ammoniak, oder auf Kupferoxyd, welches mit Ammoniak übergossen ist und sich erst bei Luftzutritt auflöst, Schönbein, (Journal für praktische Chem. 82, 231; 84, 208; Jahresbericht 1861, 167).“

I. In einer geräumigen Entwicklungsflasche wurde eine grössere Quantität Kupferschnitzel mit Ammon übergossen und das Ganze auf dem Sandbade etwa 14 Tage gelinde erwärmt. Die Entwicklungsflasche stand in Verbindung mit Trockenapparaten, welche Schwefelsäure und Chlorcalcium enthielten und an welche sich eine Kugelhöhre mit etwas Kupferoxyd anreichte. Um die Oxydation in der Entwicklungsflasche zu beschleunigen, leitete man mittelst eines Aspirators Luft durch den ganzen Apparat, während dessen das Kupferoxyd in der Kugelhöhre erhitzt wurde. Wenn bei diesem Processe eine Wasserzersetzung stattgefunden hätte, so würde der Wasserstoff das Kupferoxyd reducirt haben. Verschiedene Proben dieser ammoniakalischen Lösung, welche zu verschiedenen Zeiten entnommen wurden, reagierten deutlich auf Salpetersäure. (Als Reagens wurden Eisenvitriol und Indigo benutzt.)

Ebenso konnten durch Jodkalium, Stärke und Essigsäure erhebliche Mengen von salpetriger Säure nachgewiesen werden, und es erwiesen sich die Reactionen um so schärfer, je länger das Erhitzen fortgesetzt wurde.

Proben einer ammoniakalischen Lösung, welche gleichzeitig in der Kälte stand, zeigte ebenfalls deutliche, aber schwächere Reactionen auf salpetrige Säure und Salpetersäure.

Eine Reduction des Kupferoxydes in der Kugelhöhre fand nicht statt. Auch durch Auffangen der getrockneten Gase über Quecksilber im Eudiometer und Durchschlagenlassen elektrischer Funken konnte kein Wasserstoff nachgewiesen werden.

II. Ein Kolben wurde, indem man Kohlensäure durch denselben leitete, möglichst luftleer gemacht, Kupferschnitzel und Ammoniak in denselben gebracht und sofort zugeschmolzen. Nach kurzer Zeit

entstand eine Bläuung, welche sechs Stunden an Intensität zunahm. Nach dieser Zeit verschwand die blaue Farbe. Beim Oeffnen bläute sich die Flüssigkeit und reagirte auf Salpetersäure.

III. In ähnlicher Weise wurde eine Röhre erst luftleer gemacht, dann Kupfer und Ammoniak in dieselbe gebracht, zugeschmolzen und mehrere Tage im Wasserbade bei einer Temperatur von 60—70° C. erwärmt. Es traten dieselben Erscheinungen, wie in II auf, und nach dem Oeffnen der Röhre konnte in der Flüssigkeit Salpetersäure nachgewiesen werden. Die Reaction war schärfer, als in II.

IV. Ein weiterer Versuch wurde im Kohlensäurestrome gemacht. Hierbei bediente man sich eines Cylinderglases, welches mit einem doppelt durchbohrten Korke verschlossen war. Durch die eine Oeffnung führte eine Röhre bis fast auf den Boden, durch die andere eine kurze, die nur etwas in den Cylinder hineinragte. Es wurde eine Zeit lang Kohlensäure durch den Cylinder geleitet, inzwischen Kupfer im Wasserstoffstrome reducirt und noch heiss in denselben gebracht. Darauf goss man durch die kurze Röhre eine siedende Ammoniaklösung, welche frei von Salpeter- und salpetriger Säure war, hinein, während man mit dem Einleiten von Kohlensäure fortfuhr. Die charakteristische Bläuung trat ein und nahm an Intensität zu.

Eine Probe dieser blauen Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure, behufs Prüfung auf Salpetersäure versetzt, verursachte das Entstehen von Kupferoxydul. Eine andere Probe wurde im Sandbade verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und filtrirt. Während des Filtrirens setzte sich im Filtrate ein Niederschlag ab.

Die Natur dieses gebildeten Niederschlages ergab sich, nachdem eine weitere abgedampfte Probe mit Alkohol extrahirt wurde. Der Alkohol nahm successive unter röthlicher Färbung ein Salz auf. Nach dem Verdampfen der alkoholischen Lösung konnten salpetrige Säure in bekannter Weise und Salpetersäure durch Brucin nachgewiesen werden. Der Rückstand mit Wasser behandelt und filtrirt lieferte ein himmelblaues Filtrat. In demselben konnten salpetrige Säure und Salpetersäure dadurch nachgewiesen werden, dass man zuerst dasselbe so lange mit chemisch reinem Aetzkali kochte, bis alles Ammon ausgetrieben war, dann eindampfte und das Filtrat in bekannter Weise prüfte.

V. Destillirtes Wasser wurde ausgekocht und, nachdem es weder auf Ammon, noch auf salpetrige Säure reagirte, in einem Kolben gebracht, der mit einem Rückflusskühler verbunden war und weiter erhitzt. In den Kolben brachte man nun das inzwischen im Wasserstoffstrome reducirte Kupfer und darauf ausgekochtes Ammon, welches frei von salpetriger Säure befunden wurde. Man erhitzte gegen  $2\frac{1}{2}$  Stunden im Wasserbade, filtrirte heiss in einen Kolben und verkorkte denselben. Der Inhalt desselben reagirte auf salpetrige Säure. Man saturirte das Ganze mit chemisch reinem Aetzkali, erhitzte zum Sieden und filtrirte den entstandenen Niederschlag ab. Letzterer löste sich in Salzsäure und gab mit Ferrocyankalium die bekannte Reaction auf Kupfer. Im Filtrate konnten salpetrige Säure in ähnlicher Weise und Salpetersäure mit Brucin nachgewiesen werden.

Dieser Versuch wurde in der Weise wiederholt, dass man in einem kleinen Kolben erst destillirtes Wasser erhitzte, dann ausgekochtes Ammon hinzufügte und das Ganze der Siedhitze aussetzte. Später, nachdem der mit dem Rückflusskühler verbundene Kolben luftleer gemacht wurde, brachte man das reducirte, noch heisse Kupfer hinzu und erhitzte den Kolben im Wasserbade bei einer Temperatur von  $80-90^{\circ}\text{C}$ . 2—3 Stunden lang.

Die Bläuung der Flüssigkeit nahm allmählig zu. Man filtrirte heiss, versetzte mit Barytlösung, erhitzte zum Sieden und filtrirte das abgeschiedene Kupferoxyd ab. Im Filtrate liessen sich mittelst Jodkaliumstärke und Essigsäure, unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure namhafte Mengen von salpetriger Säure nachweisen. Nachdem aus einer Probe der Flüssigkeit die salpetrige Säure durch Erhitzen mit Essigsäure ausgetrieben wurde, konnte mittelst verdünnter Indigolösung auch Salpetersäure nachgewiesen werden.

Schliesslich wiederholte man diesen Versuch noch in der Weise, dass man in den bezeichneten Kolben erst siedende Ammoniakflüssigkeit brachte, im Wasserbade bei  $100^{\circ}\text{C}$ . längere Zeit erhitzte, darauf das reducirte Kupfer hinzufügte und den Kolben bei dieser Temperatur unterhielt. Nach etwa  $\frac{3}{4}$  Stunden wurde ein schwach-blauer Schimmer wahrgenommen, worauf eine blaue, an Intensität zunehmende Farbe zum Vorschein kam. Nach sechsstündigem Erhitzen wurde heiss filtrirt und das Filtrat sofort geprüft. Auf dem Filter blieb ein grünliches Salz zurück, welches in verdünnter Schwefelsäure sich löst und auf Salpetersäure und salpetrige Säure deut-

lich reagirte. Im Filtrate konnte mittelst Jodkaliumstärke, Essigsäure und Schwefelsäure salpetrige Säure nachgewiesen werden. Die Gegenwart der Salpetersäure konnte einerseits durch Brucin, anderseits nach dem Austreiben der salpetrigen Säure durch Indigo constatirt werden. Bei diesem Versuche waren die Reactionen auf beide Säuren am schärfsten.

Es wurde ferner untersucht, ob auch andere Metalle, zumal solche, deren Oxyde theilweise oder ganz in Ammoniakflüssigkeit löslich sind, in Berührung mit letzterer und bei Zutritt von Luft ähnliche Bildungen hervorrufen. Zu diesem Behufe übergoss man chemisch reines Zink in einem Kolben mit Ammon, ebenso Eisenfeilspähne (*ferrum limatum*) in einem zweiten Kolben und liess von Zeit zu Zeit durch Oeffnen der Korke Luft hinzutreten. In beiden Fällen konnte salpetrige Säure in üblicher Weise nachgewiesen werden, und zwar um so mehr, je länger die Metalle mit der Flüssigkeit in Berührung waren.

Auch beim Versetzen von Zinksulfat mit so viel Ammon, dass der anfangs gebildete Niederschlag sich löste, bildeten sich Nitrite.

VI. Um bei gänzlichem Abschlusse der Luft die Vorgänge zu beobachten, wurde im Wasserstoffgasstrome gearbeitet. Hierzu verwendete man dieselbe Vorrichtung, deren man sich beim Arbeiten im Kohlensäurestrom bediente.

Man leitete mittelst Kämmerer's Wasserstoffapparat das getrocknete Gas, welches zuerst durch eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure gestrichen, durch bezeichnete Vorrichtung, bis alle Luft aus derselben verdrängt war, brachte das reducirte Kupfer in dieselbe, goss das zum Sieden erhitzte Ammoniak hinzu und liess den Wasserstoffstrom ununterbrochen durch das Ganze streichen.

In angegebener Weise und unter denselben Cautelen wurden 7 Versuche angestellt. Das Hindurchleiten des Wasserstoffes dauerte 6—8 Stunden. Es trat keine Bläuung ein. Man unterbrach jedes Mal nach bezeichneter Frist, brachte einen Theil der ammoniakalischen Flüssigkeit in chemisch reine und verdünnte Schwefelsäure (oder auch in Essigsäure), fügte sofort Jodkaliumlösung und Stärke hinzu. Mehrere Versuche sprachen für die Bildung der salpetrigen Säure, denn es traten deutliche Bläunungen ein; andere lieferten negative Resultate.

VII. Nachdem mit Evidenz erwiesen war, dass ausser dem Kupfer auch Eisen und Zink in Berührung mit Ammon die Bil-



dung der Nitrite verursachen, wurde eine approximative, quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure (und Salpetersäure) in den drei Fällen vorgenommen. Man behandelte gleiche Mengen der bezeichneten drei Metalle (7 g.) mit der gleichen Menge Ammoniak (75 Ctm.) in drei Kolben. Diese liess man circa zwölf Tage halb offen stehen, schüttelte bisweilen und filtrirte schliesslich die ammoniakalischen Flüssigkeiten der drei Kolben ab. Es wurde nun zuerst in drei Proben die salpetrige Säure mittelst Jodkaliumstärke und Säure auf colorimetrischem Wege bestimmt. In drei andern Proben bestimmte man mittelst Indigo die Säuren. Schliesslich wurde ein zweiter Versuch mit den verschiedenen Metallen in drei Kolben gemacht. Die Bestimmung der salpetrigen Säure und Salpetersäure wurde in diesem Falle durch Ueberführung der Säuren mittelst Natriumamalgam in Ammoniak vorgenommen. Es erwies sich in allen Bestimmungen, dass Kupfer, Zink und Eisen im abnehmenden Grade Oxydationen des Ammoniaks hervorriefen, d. h. das Kupfer wirkte am stärksten, das Zink schwächer, das Eisen aber am schwächsten. — Aus diesen mannigfachen Versuchen liessen sich folgende Schlüsse ziehen:

1) Der Uebergang des Ammoniaks, bei Gegenwart von Kupfer und Hinzutreten von Luft, resp. Sauerstoff in Salpetersäure und salpetrige Säure findet auch in der Kälte statt, wird aber in der Wärme sehr beschleunigt, so zwar, dass nach langer Einwirkung in beiden Fällen alles Ammoniak oxydirt wird.

2) Eine solche Beschleunigung der Oxydation wird auch in der Kälte erzielt, wenn im Kohlensäurestrom gearbeitet wird, weil dabei Carbonate gebildet werden. (Uebereinstimmend mit den Beobachtungen Schönbeins über die Bildung des salpetrigsauren Kupferoxyd-Ammoniaks).

3) Bei gänzlichem Abschlusse der Luft lässt sich die Oxydation des Ammons in Berührung mit Kupfer nicht mit Bestimmtheit nachweisen.

4) Ausser dem Kupfer vermögen auch Zink und Eisen in Berührung mit Ammoniak und bei Zutritt der Luft die Bildung von Nitriten zu bewirken; doch ist ihre Wirkung schwächer, als die des Kupfers. Dies lässt sich dadurch erklären, dass vielleicht der im status nascens auftretende Wasserstoff theilweise reducirend auf die gebildete Salpetersäure und salpetrige Säure einwirkt. Bei der Oxydation des Ammons in Berührung mit Zink ist die Bildung

eines Doppelnitrits denkbar, analog dem salpetrigsauren Kupferoxyd-Ammoniak.

5) Lässt sich vermuthen, dass ausser den drei bezeichneten Metallen auch noch andere Metalle die Fähigkeit besitzen, in Berührung mit Ammoniak und Luft Nitrite zu bilden.

In Wittsteins Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie, X. Band, 4. Heft 1861, entnommen aus dem Journal de Pharmacie et de Chim. 1860, XXXVIII, 325 Auszug, findet sich die Angabe, dass E. Millon eine Theorie der Salpeterbildung aufstellt. Er führt unter Andern an, dass verschiedene Körper, wie Phosphor, Kupfer und Eisen im Stande sind, in Berührung mit Ammoniak bei Gegenwart von Luft, resp. Sauerstoff eine Nitrification des Ammoniaks zu bewirken. Zum Schlusse führt Millon an, dass bei Anwendung von Kupfer die Oxydation des Ammoniaks sehr energisch vor sich gehe und dass dies ein Experiment sei, welches dazu geeignet erscheint, die Verbrennung des Ammoniaks deutlich zu zeigen.

Man verfährt dabei wie folgt: Man bringt Kupferdrehsphäne in einen grossen gläsernen Ballon und setzt so viel Ammoniak hinzu, dass sie damit benetzt sind, aber keineswegs untertauchen. Wenn der Metallglanz des Kupfers verschwunden ist, so stellt man ihn durch Schütteln mit der ammoniakalischen Flüssigkeit wieder her, und wenn diese auf die Oxydationsproducte nicht mehr lösend einwirkt, so giesst man eine neue Quantität Ammoniak in den Ballon.

Zuletzt wendet man noch so viel Ammoniak an, dass eine vollständige Lösung erfolgt; diese giesst man ab, versetzt sie mit Barytwasser, erhitzt sie zum Kochen, wodurch das Ammoniak verjagt und das Kupferoxyd niedergeschlagen wird, filtrirt und hat nun im Filtrate salpetersauren Baryt, salpetrigsauren Baryt und Baryt.

Eisen verhält sich wie Kupfer, aber die Salpetersäurebildung erfolgt damit weit langsamer und in viel geringerem Grade. Die Ursache davon liegt in dem Bestreben des Eisens, die Salpetersäure zu reduciren.“

Mit dieser Erklärung Millons kann ich mich nicht befreunden; vielmehr suche ich die Ursache darin, dass das Eisen, wie das Zink etc. in Berührung mit Ammon Wasserstoff entbinde, welcher im status nascens eine Reduction der Salpetersäure und salpetrigen Säure bewirkt.

## B. Ueber die Bildung von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd.

Nachdem der Beweis geliefert wurde, dass mehrere Metalle in Berührung mit Ammoniak und Luft die Bildung von Nitriten bewirken, untersuchte ich, ob die Alkalien in Berührung mit Kupfer und Luft ähnliche Bildungen veranlassen, indem hierbei der Stickstoff der atmosphärischen Luft sich zu salpetriger Säure oxydire. Es wurden zu diesem Behufe Kupferschnitzel mit mässig starker chemisch reiner Kalilauge in eine Flasche gebracht und durch diese einige Tage hindurch mittelst eines Aspirators Luft, welche zuvor durch Salzsäure und Kalilauge gestrichen ist, hindurchgeleitet. Die beiden Flüssigkeiten hatten die Aufgabe, salpetrige Säure und Ammoniak der Luft zu absorbiren. Eine Probe dieser alkalischen Flüssigkeit gab mit Jodkaliumstärke und Essigsäure die charakteristische Bläuung. Auf Salpetersäure reagierte die Lösung nicht.

Das inzwischen schwarz gewordene Kupfer wurde nach dem Decantiren der alkalischen Flüssigkeiten und Auswaschen, mit verdünnter Schwefelsäure behandelt. In der schwefelsauren Lösung konnte Kupfer mittelst Ferrocyankalium nachgewiesen werden. Auch reagierte diese Lösung auf Jodkaliumstärke bläugend.

Ein zweiter Versuch wurde unter Erwärmen des Kolbens im Wasserbade angestellt. Es löste und suspendirte sich Kupferhydroxyd in der Kalilauge. Eine Probe dieser Flüssigkeit wurde abgedampft, mit Wasser behandelt und filtrirt. Das Filtrat reagierte auf Jodkaliumstärke bei Zusatz von Essigsäure. Der grösste Theil der alkalischen Flüssigkeit wurde mit verdünnter Schwefelsäure im Wasserbade destillirt. Das Destillat reagierte sehr stark bläugend auf Jodkaliumstärke.

Weitere zwei Versuche in dieser Weise angestellt, lieferten keine sichern Resultate. Es wurde ferner Luft durch Kalilauge längere Zeit hindurchgeleitet, ohne dass Kupfer zugegen gewesen wäre.

In diesem Falle reagierte die Lösung auf Jodkaliumstärke bei Zusatz von Säuren gar nicht. Ebensowenig konnte ein Resultat erzielt werden, wenn Luft durch Wasser, welches mit Kupfer in Berührung war, hindurchgeleitet wurde.

Zu einem weiteren Versuche bediente man sich statt des Aetzkalis eines Aetznatrons, welches durch Verbrennen von Natrium

erhalten wurde und frei von jeglicher Verunreinigung, wie salpetrige Säure etc. war. Man brachte in eine Erlenmeyer'sche Flasche mit grossem Boden Kupferschnitzel, goss so viel von besagter Natronlauge darauf, dass das Kupfer kaum bedeckt wurde und dadurch der Luft eine grosse Oberfläche geboten war. Das Rohr, durch welches die gereinigte Luft passirte, reichte bis fast auf den Boden des Kolbens. Nachdem etwa zwölf Tage durch die Flasche Luft hindurch geleitet wurde, destillirte man das Ganze mit Essigsäure im Wasserbade und leitete die Dämpfe in chemisch reines destillirtes Wasser.

Während des Destillirens wurde ein in die Flasche gehängter Streifen von Jodkaliumstärkepapier intensiv gebläut. Bei weiterem Erhitzen des Kolbens im Wasserbade verschwand die blaue Farbe. Das Destillat reagierte stark auf Jodkaliumstärkelösung nach Zusatz von Essigsäure.

Erwähnt muss werden, dass die Destillation oftmals unterbrochen wurde, so wie, dass nach Beendigung der Destillation Streifen von Jodkaliumstärkepapier in die Atmosphäre des Kolbens gebracht, zu wiederholten Malen gebläut wurden. Mit Rücksicht darauf wurde der Kolbeninhalt nochmals im Wasserbade, und zwar unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure destillirt. Das Destillat reagierte aber nicht mehr auf Jodkaliumstärkelösung.

Durch Eisenvitriollösung und andere empfindliche Reagentien war es auch nicht möglich, in dem Destillate salpetrige Säure nachzuweisen.

Ein ähnlicher Versuch wurde in demselben Kolben und unter denselben Cautelen, aber unter Anwendung von chemisch reinem Kali und Kupfer angestellt. Es traten dieselben Erscheinungen, wie beim vorigen Versuche auf.

Das Destillat reagierte entschieden auf Jodkaliumstärkelösung. Nachdem die Destillation mit Essigsäure vollendet war, versetzte man den Kolbeninhalt mit verdünnter Schwefelsäure, ohne denselben weiter zu erwärmen. Streifen von Jodkaliumstärkepapier, welche in den Kolben gehängt wurden, bläuten sich, und zwar um so intensiver und schneller, als der Kolben geschüttelt oder Schwefelsäure hinzugefügt wurde. Nach einiger Zeit trat eine Entfärbung des gebläuten Streifens ein. Auf weiteren Zusatz von verdünnter Schwefelsäure und Schütteln, wurde ein neuer Streifen

bezeichneten Papiere gebläut. Nach einer Reihe von Tagen hörte diese Reaction ganz auf.

Ein dritter Versuch, welcher in derselben Weise zur Zeit der grossen Julihitze vorigen Sommers angestellt wurde, lieferte noch schärfere Reactionen. Der Kolbeninhalt reagirte noch fünf Wochen intensiv auf Jodkaliumstärkepapier bläugend.

Mit dem Eintreten kühler Witterung hörte jegliche Reaction auf.

Ein vierter Versuch, welcher im Herbste angestellt wurde, lieferte keine Resultate. Dagegen traten dieselben Erscheinungen in der schlagendsten Weise auf, nachdem der Kolben während des Hindurchleitens von Luft im Wasserbade erwärmt wurde. Die Atmosphäre des Kolbens reagirte nach vielen Monaten nicht nur auf Jodkaliumstärkepapier bläugend, sondern auch entfärbend auf Schwefelbleipapier. Ein ähnlicher Versuch mit Zink und reinem Aetzkali angestellt, gab negative Resultate.

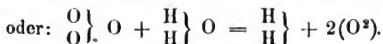
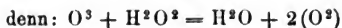
Diese Versuche und Beobachtungen an denselben berechtigten zu folgenden Schlüssen:

1) Beim Hindurchleiten von reiner Luft durch rein alkalische Lösung, welche mit Kupfer in Berührung steht, ist kaum die Bildung von Nitriten, wohl aber die von Ozon und Wasserstoffhyperoxyd anzunehmen.

2) An der Bildung des Wasserstoffhyperoxydes ist das Alkali in erster Linie betheiligt, indem es ersteres bindet, welches auf Zusatz einer Säure in Freiheit gesetzt wird.

3) Da diese Reactionen nur in der Wärme auftreten, so ist damit die Behauptung, dass das Wasserstoffhyperoxyd eine endothermische Verbindung sei, bestätigt.

4) Da ferner die Atmosphäre des genannten Kolbens bläugend und entfärbend auf das Jodkaliumstärkepapier einwirkt, d. h. oxydirende und reducirende Wirkungen hervorruft, so ist nicht unwahrscheinlich, dass Wasserstoffhyperoxyd gebildet wird, sich dann mit dem gleichzeitig gebildeten Ozon zerlegt, später aber wieder regenerirt etc.



5) Jene Metalle, welche in Berührung mit Alkalien Wasserstoff entbinden, wie Zink etc. vermögen beim Hindurchleiten von Luft diese Bildungen nicht hervorzurufen, weil der nascirende Wasserstoff reducirend einwirkt.

Sämmtliche Versuche, welche in A und B beschrieben sind, wurden von mir im chemischen Laboratorium für angewandte Chemie an der hiesigen Universität gemacht. Für den gütigen Beistand, dessen ich mich Seitens des Herrn Prof. Hilger zu erfreuen hatte, fühle ich mich stets zu Dank verpflichtet. Ich gedenke, früher oder später, noch weitere Versuche über diesen Gegenstand anzustellen und die Resultate seiner Zeit zu veröffentlichen.

Nachschrift. Versucht man in der alkalischen Flüssigkeit, welche in Berührung mit Kupfer war und durch welche längere Zeit ein Luftstrom durchgeleitet wurde, das Wasserstoffhyperoxyd durch Zusatz von Kaliumdichromat und Schwefelsäure und Schütteln mit Aether nachzuweisen, so gelingt dies nicht. Lässt man aber diese Probe in einem Kölbchen mehrere Tage offen stehen oder leitet längere Zeit einen Luftstrom durch dieselbe, bis alles Ozon entwichen ist, so reagirte die Flüssigkeit ganz entschieden mit dem charakteristischen Reagens zu wiederholten Malen auf Wasserstoffhyperoxyd. Dadurch ist die gleichzeitige Bildung beider Körper mit Evidenz erwiesen. Diese Bildungen beobachtete ich ferner, wenn Kupfer mit alkalischen Erden, wie Kalkwasser, Barytwasser in Berührung gebracht wird. Nur muss man viel länger einen Luftstrom hindurchleiten, weil die Oxydation des Kupfers viel langsamer stattfindet und das gebildete Kupferoxyd schwerer in der Flüssigkeit sich suspendirt.

## Notiz zur Prüfung von Bismuthum subnitricum.

Von Dr. W. Lenz in Münster.

Von den Prüfungen des officinellen Wismuthnitrates, welche die Pharmacopöe vorschreibt, wird in den Apotheken wohl vielfach diejenige durch Auskochen mit Essigsäure, Ausfällen dieser Lösung mit Schwefelwasserstoffwasser und Verdunsten der nun wismuthfreien Flüssigkeit nicht ausgeführt. Die Probe erfordert ziemlich viel Schwefelwasserstoffwasser, das Verdunsten nimmt Zeit in Anspruch, und in den meisten Fällen hat man schliesslich nur eine

ohne Weiteres zu vernachlässigende Spur Rückstand erhalten. Diese Umstände mögen als Ursachen dafür angenommen werden können, dass die erwähnte Probe in der Praxis vielfach nicht ausgeführt wird. Nach Hager's Commentar soll der bei der Probe erhaltene Rückstand als „Kalkerde, Magnesia“ anzusprechen sein.

Bei Prüfung eines officinellen Wismuthnitrates für eine Drogen-Grössshandlung erhielt ich nun einen schätzungsweise einige Procent betragenden Rückstand bei Verdunstung der wismuthfreien Essigsäurelösung und erwies sich derselbe frei von Kalk und Magnesia. Die einzige Basis desselben war Kali. Die geringe Menge des gefundenen Kalis — dasselbe konnte aus Mangel an Material, welches nicht reichlicher zu beschaffen war, leider nicht quantitativ bestimmt werden — und der Umstand, dass das Präparat sonst in allen Stücken den Anforderungen der Pharmacopöe entsprach, lässt wohl eine absichtliche Verfälschung mit Salpeter ausschliessen. Vielmehr wird daran gedacht werden müssen, wie früher die Fabrikanten von officinellem Wismuthnitrat die Ausbeute durch vorsichtige Nachfällung mit Ammon zu vermehren gesucht haben. Ammon verräth sich nun leicht, wenn es nicht sorgfältig ausgewaschen ist, und wahrscheinlich wendet man jetzt an Stelle desselben das erst bei umständlicherer Prüfung zu findende Kali an. Jedenfalls werden wir Apotheker die Möglichkeit einer solchen Nachfällung in Zukunft bei jeder Prüfung käuflichen Wismuthsubnitrates ins Auge zu fassen haben.

---

### Zur Prüfung der gepulverten Sennesblätter.

(Schluss der gleichnamigen Abhandlung Bd. 220. S. 106 — 113 dieser Zeitschrift.)

Von Dr. W. Lenz in Münster.

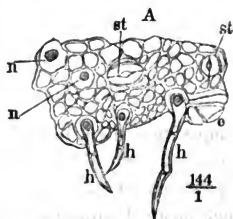
#### III. Blätter von *Solenostemma Arghel*, Hayne.

Die Blätter stehen an den meist ruthenförmigen, kaum bemerkbar weichhaarigen Aesten des strauchigen, aufrechten, ästigen, 0,6—1 m. hohen Stengels gegenständig, sind sehr kurz gestielt, oval-lanzettlich, kurz zugespitzt, 39—52 mm. lang, 15—22 mm. breit, die obersten kürzer und viel schmaler, fast lineal-lanzettlich, bisweilen etwas sichelig-gekrümmt, spitz, alle lederig, blaugrün, fein weichhaarig, im Alter fast kahl.

Diese Blätter kommen nur mehr selten als Beimengung der Sennesblätter vor; zur Untersuchung standen sowohl einzelne, aus käuflichen Sennesblättern ausgelesene Blättchen, als einige von einer Drogen-Grosshandlung mir gütigst übermittelte beblätterte Astspitzen zur Disposition. Das gesammte Material war unzweifelhaft echt.

Auch die Arghelblätter zeigen in ihrem Bau eine bemerkenswerthe Aehnlichkeit der oberen und der unteren Blatthälfte. Die auf der unteren Seite, besonders in der Nähe der Gefässbündel etwas stärker behaarte Epidermis entspricht im allgemeinen sowohl auf der oberen wie auf der Unterseite dem Fig. A gegebenen Bilde. Die Epidermiszellen sind viel kleiner, wie bei Senna, und auch nicht leicht zu erkennen. Beim ersten Anblick nimmt man meist nur Falten der Cuticula wahr, wie sie bei c (Fig. A) angedeutet sind. Dieselben gehen strahlig besonders von den Haaren aus, und erst bei aufmerksamerer Untersuchung nach längerem Einweichen des Objectes in Glycerin treten die Epidermiszellen deutlicher hervor. Eine um jedes Haar strahlige Anordnung der letzteren bedingt wohl die oben erwähnte auffallende Faltung der Cuticula. Die Haare selbst entspringen aus ansehnlichen Epidermiszellen, welche über der Cuticula sich stark verjüngen und in das eigentliche, fast immer mehrzellige Haar übergehen, dessen breite Basis sie bilden. Die Haare selbst sind fast stets dünnwandig, von sehr verschiedener Grösse und Gestalt. Die Fig. A und B zeigen bei h verschiedene Haare, bei n die narbenartigen Insertionsstellen abgefallener Haare in der Epidermis. (Fig. A ist ein Stückchen Epidermis des in Wasser aufgeweichten Blattes, unter Glycerin betrachtet.) Cuticula und Epidermis nehmen auf dem Querschnitt zusammen etwa  $\frac{1}{7}$  des Blatt-Durchmessers ein. Unter der Epidermis liegen durchschnittlich 3—4 Reihen von dünnwandigen Zellen, welche letztere gegen die Epidermis senkrecht gestreckt sind, übereinander; dieselben nehmen etwas über  $\frac{4}{7}$  an denjenigen Stellen des Blattes

A  
Solenostemma Arghel Hayne.  
Epidermis des Blattes.

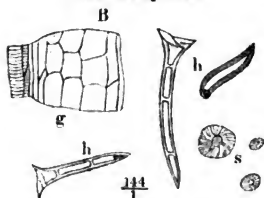


- h. Haare.
- n. Insertionsstellen abgefallener Haare.
- st. Spaltöffnungen.
- c. Falten der Cuticula.



ein, welche nicht dickere Gefässbündel enthalten. Die Mitte des Blattes wird von den meist nur ca.  $\frac{1}{7}$  des Blattdurchmessers einnehmenden Gefässbündeln gebildet, welche zwischen den grossen

Solenostemma Arghel Heyne.  
Elemente des mit Weingeist extrahirten Blattpulvers.



g. Stückchen Gefässbündel.

h. Haare.

s. Kugelige Steinzellen.

rundlichen Zellen des inneren Blatt-parenchymys eingelagert sind. Besonders an der Unterseite des grossen Blattnerven, aber auch sonst unter der Epidermis und tiefer im pallisadenähnlichen Gewebe liegen kugelige Steinzellen (s. Fig. B) von sehr verschiedener Grösse. Diese, die eigenthümlichen Haare und die Epidermisfragmente (deren Stomata Fig. A im Pulver kaum mehr erkennbar sind), geben dem Bilde des Pulvers seinen Charakter. Fig. B zeigt die

hauptsächlichsten Elemente des mit siedendem Alkohol extrahirten Pulvers, jedoch mit Ausnahme der bereits Fig. A abgebildeten Epidermis-Fragmente.<sup>1</sup> Die Gefässbündel (g Fig. B) bieten auch hier nichts Charakteristisches.<sup>2</sup>

## Argentinisches (Kemmerichs) Fleischextract von Sta. Elena.

Von Dr. Niederstadt in Hamburg.

Die Herstellung des Fleischextractes datirt seit der Zeit, dass man bei Kranken und Reconvalescenten einen kalten wässrigen Fleischauszug in Anwendung brachte; es geschah dieses namentlich auf Liebig's Empfehlung in München. Seit dem Jahre 1864 kam in Uruguay in Fray Bentos die erste Fleischextractfabrik in Betrieb. Später folgten andere, deren Präparate sich stets nützlicher und vortheilhafter für den Consum erwiesen. Im Jahre 1872 wurden mehr als 540,000 Kilog. Fleischextract von mehreren Fabriken in den Handel gebracht, welcher Verbrauch stetig zugenommen hat.

1) Nach einem Glycerinpräparat gezeichnet.

2) Der Maassstab S. 109 kann bei beiden Figuren auch hier benutzt werden.

Das Ausziehen des Fleisches, welches von Fett aufs sorgfältigste befreit wird, hat in practischer Art zu geschehen, um Leim zurückzuhalten. Die Haltbarkeit solches Extractes wird wesentlich befördert, wie es beim vorliegenden der Fall ist, wenn Leim und Fett so gut wie ganz fehlen. Unter den Fleischextracten, die in neuerer Zeit in den Handel gebracht sind, befindet sich das von den Herren E. Kemmerich & Co. in Sta. Elena in Argentinien hergestellte.

Der Inhaber dieses Etablissements, Professor Dr. Kemmerich, hatte vorher Gelegenheit sich reiche Erfahrung bei der Herstellung des Extracts zu erwerben und ist das dortige Präparat aufs sorgfältigste bereitet. Das hellbraune Extract besitzt einen kräftigen reinen Fleischgeruch und Geschmack nach frischem Gebratenen. In letzter Zeit sind mehrere Untersuchungen des Extractes ausgeführt worden und zwar fand:

	Prof. Dr. Fresenius	Dr. Bischoff	Dr. Niederstadt
Organ. Substanz . .	61,13	62,42	66,07
Anorgan. Substanz,			
Asche . . . .	20,99	20,69	20,08
Wassergehalt . . .	17,88	16,89	13,85
Stickstoffgehalt . .	9,55	8,30	9,02
Fett } . . . . .	unwesent-	unwesent-	unwesent-
Leim } . . . . .	lich	lich	lich
In Alkohol löslich .	68,43	72,98	69,60
		in Alkohol unlösl.	16,55

Die Asche besteht aus:

Eisenoxyd . . . .	Spur	0,22	0,32
Kalk . . . . .	0,43	0,52	1,76
Magnesia . . . .	2,86	3,89	2,03
Natron . . . . .	11,63	11,51	11,32
Kali . . . . .	44,26	41,79	44,04
Chlor . . . . .	8,34	9,46	8,36
Schwefelsäure . . .	1,77	1,54	1,62
Phosphorsäure . . .	32,35	32,55	32,12
Kieselsäure . . . .	0,24	0,82	0,31
	101,88	102,30	101,88
ab 0 für Chlor	1,88		1,88
	100,00		100,00
			Sauerstoff ab f. Chlor

Die Proteine, welche also die Stickstoffsubstanz des Fleisch-extracts ausmachen, sind beim Vergleich mit einigen der gebräuchlichsten Extracte in grösserer Menge als anderswo in benannten vorhanden.

Bei 9,02 Proc. Stickstoff sind im Extract 56,37 Proc. Proteine enthalten; sie bestehen aus Kreatin, Syntonin, Sarkosin, Fibrin und anderen, und machen die directen blut-, muskel- und nervenbildenden Stoffe des Körpers aus. Mit Wasser giebt das Extract eine fast völlig klare braune Flüssigkeit.

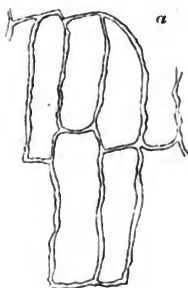
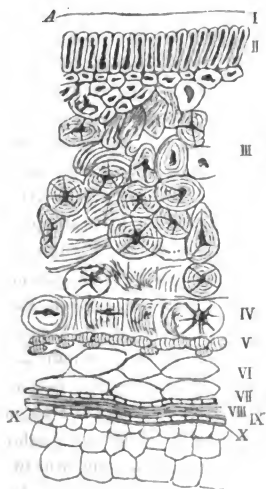
## Ueber die Samenschale der Coloquinthe.

C. Hartwich in Tangermünde.

Ist der Same der Coloquinthe auch nicht derjenige Theil, der pharmaceutische Verwendung findet, so bleibt nichts desto weniger die Kenntniss der Droge ohne ihn eine unvollständige. Soviel mir bekannt, hat die anatomische Untersuchung der Coloquinthe bis jetzt sich meist auf die Fruchtschale und das Mark beschränkt, während der Same etwas stiefmütterlich behandelt wurde und doch ist der Bau besonders seiner Samenschale wie bei allen Cucurbitaceen ein recht interessanter. Es findet sich zwar in dieser Zeitschrift 1872 p. 235 eine Arbeit von Flückiger „die Coloquinthe als Nährpflanze“, in der eine Beschreibung und Abbildung der anatomischen Verhältnisse der Samenschale enthalten ist, wahrscheinlich hat aber Flückiger den Bau der Samenschale nur auf Querschnitten studirt, sodass ihm eine Anzahl Details, die erst an Macerationspräparaten und Tangentialschnitten hervortreten, entgangen sind; ferner sind seither einige treffliche Arbeiten über die Entwicklungsgeschichte der Samenschale der Cucurbitaceen (v. Höhnelt, Morphologische Untersuchungen über die Samenschalen der Cucurbitaceen und einiger verwandter Familien. — Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie d. Wissenschaften. Band LXXIII. Wien 1876. — Fickel, über die Anatomie und Entwicklungsgeschichte der Samenschale einiger Cucurbitaceen. Botan. Zeitung 1876) — erschienen, die es ermöglichen, Einzelheiten, die an der reifen Teste leicht übersehen, sicher zu erkennen und die es gestatten, von jeder einzelnen Zellschicht mit Sicherheit nachzuweisen, aus

welchem Theil sie entstanden ist; es ist also vielleicht der nachfolgende kleine Beitrag als theilweise Erweiterung der oben erwähnten Arbeiten nicht unwillkommen.

Der Same ist bis 0,75 Ctm. lang, 0,5 Ctm. breit, von heller oder dunkler graubrauner Farbe, in jungen Früchten weiss, am spitzen Ende auf jeder Seite mit 2 ziemlich scharf eingeschnittenen Vertiefungen versehen, meist ist er mit einer trocknen, ziemlich locker aufsitzenden Haut bedeckt, die stellenweise fehlen kann und sich überhaupt leicht ablöst. Auf dem Querschnitt, bei dessen Anfertigung die harte Samenschale dem Messer ziemlichen Widerstand entgegengesetzt, sehen wir ausser der Samenschale nur den Embryo mit zwei grossen Cotyledonen, von Perisperm und Endosperm scheinbar keine Spur. — Unter dem Mikroskop unterscheiden wir an der Samenschale auf einem Querschnitt folgende Schichten. (Fig. A.)



I. eine dicke, farblose Schicht, die man auf den ersten Blick wohl geneigt ist, für eine Cuticula zu halten, es ist das oben erwähnte trockne, stellenweise leicht abziehbare Häutchen; unter dem Einfluss von Quellungsmitteln sehen wir bei jungen Samen, dass es aus

zusammengepressten Zellen besteht, auf den breiten Seiten des Samens sind diese ziemlich regelmässig polyëdrisch, auf den Kanten gestreckt. (Fig. a.) Bei älteren Samen sind die einzelnen Zellen schwer zu unterscheiden, hier zerfliesst die ganze Schicht leicht in Schleim; I gehört eigentlich nicht der Samenschale an, sondern bildet ursprünglich das innere Epithel der Carpella, welches sich schon frühzeitig an das Ovulum anlegt und den Zusammenhang mit dem übrigen Gewebe der Frucht verliert. Diese Schicht ist es auch, die die oben erwähnten vier Risse an der Spitze des Samens mit einer Schicht grosser Zellen auskleidet. (Fig. d.)

Die Wände dieser Zellen färben sich mit Ausnahme einer schmalen Mittellamelle mit Chlorzinkjod intensiv blau und sind ebenfalls stark quellungsfähig d. a.; die Schicht I, die sich mit Chlorzinkjod nicht färbt, läuft ununterbrochen über die Risse fort.



b



c

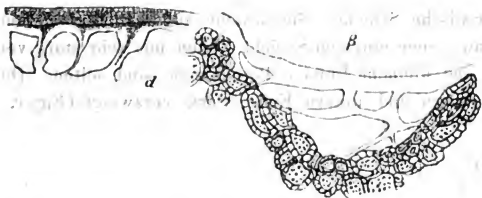


II. folgt die eigentliche Epidermis des Samens, Fig. b. Diese besteht aus etwa viermal so langen, wie breiten Zellen, die im Querschnitt rundlich polyëdrisch sind; die Seitenwände sind durch leistenförmige Verdickungen verstärkt, die zum Unterschiede von den meisten andern Cucurbitaceensamenschalen nach oben nicht verzweigt sind; der Inhalt der Epidermiszellen ist braun und färbt sich mit Eisenchlorid schwarz, enthält also Gerbsäure. Die Zellwände färben sich mit Chlorzinkjod blau; bei jüngeren Samen sind die Epidermiszellen meist so zusammengedrückt und liegen der folgenden Schicht so fest an, dass sie erst durch energische Quellungsmittel sichtbar gemacht werden können, in ihnen fehlen auch die Verdickungsleisten noch und die Zellen enthalten ziemlich viel feinkörnige Stärke, die in älteren Zellen fehlt, also wohl zur Ausbildung der Verdickungsleisten verwendet wurde. Die

Epidermiszellen setzen sich in die sub I erwähnten Risse nicht fort.

III. die Harzschicht der Samenschale, die hauptsächlich das Innere des Samens gegen Eingriffe von aussen zu schützen hat. Sie besteht bei reifen Samen aus Steinzellen, die zuerst fest isodiametrisch, allmählich immer unregelmässige Formen annehmen (Fig. c.) Das Lumen ist

eng, spaltenförmig, verschwindet nicht selten völlig; die Wand, die meist deutliche Schichtenbildung zeigt, ist von Porenkanälen durchsetzt. In unreifen Samen lassen die natürlich weniger stark verdickten Zellen Intercellularräume zwischen sich. In der Nähe der vier Risse an der Spitze des Samens, die ungefähr bis in die Mitte dieser Schicht reichen, sind die Zellen viel kleiner, aber ebenso stark verdickt (Fig. d.  $\beta$ . aus einem jüngeren Samen.) Es

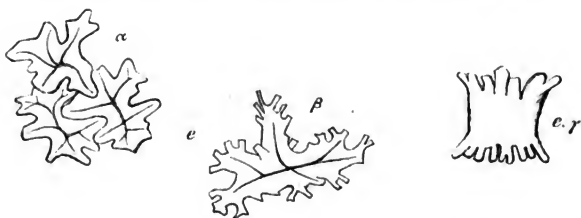


ist vielleicht gestattet, über die Entstehung der Risse eine Vermuthung, aber auch nur eine solche, da ich die Entwicklungsgeschichte des Samens nicht verfolgen konnte und die oben erwähnten Arbeiten über die Entwicklung der Cucurbitaceensamen bei andern Species diese Risse nicht erwähnen, auszusprechen: Wie schon oben erwähnt, kleidet die Epidermis diese Risse nicht aus, sie sind also erst entstanden, nachdem die verschiedenen Schichten der Samenschale bereits angelegt waren (in welcher Reihenfolge dies wahrscheinlich geschieht, werden wir später sehen), andererseits wird ihre Entstehung in ein ziemlich frühes Stadium fallen müssen, da das innere Epithel der Carpella, welcher sich an den Samen anlegt, in sie hineinwächst und da ferner die chemische Veränderung, die, wie bei I. erwähnt, diese Schicht erleidet, offenbar erst vor sich geht, wenn diese Risse bereits ausgefüllt sind, denn diese mit Chlorzinkjod sich dicht blau färbende Schicht läuft ununterbrochen über diese Risse fort, während sie andernfalls diese Risse direct auskleiden müsste.

Für ein frühzeitiges Entstehen dieser Risse spricht ferner die auffallende Kleinheit der in ihrer Nähe liegenden Zellen der Schicht III. welche sich also damals offenbar noch in lebhafter Theilung befand. Als den Zeitpunkt nun, in dem diese Risse entstehen, glaube ich den annehmen zu dürfen, wenn der Halstheil des Embryosackes in seinem Wachsthum anfängt, gegen den hintern

bauchigen Theil desselben, der mit dem betreffenden Theil der Integumente bekanntlich bei den Cucurbitaceen schliesslich den Samen allein bildet, zurückzubleiben und bei der anfänglich zwischen beiden Theilen der Samenknospe entstehenden Spannung dürften sich die Risse bilden; — die ausserordentlich kräftige Ausbildung der Schicht III. steht ziemlich vereinzelt da, höchstens zeigt *Lagenaria* noch etwas Aehnliches.

IV. eine für die meisten Cucurbitaceensamen ausserordentlich charakteristische Schicht. Sie besteht auf den flachen Seiten des Samens aus einer einzigen Schicht Zellen mit sehr stark verdickten Wänden und kleinem Lumen, Porenkanäle sind selten. Die Zellen sind am obern und untern Ende stark verzweigt (Fig. *e. β.*) und

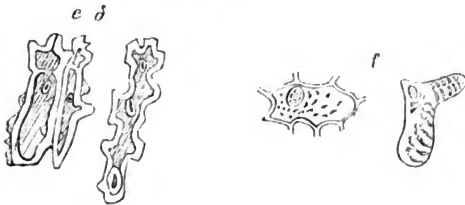


diese Verzweigungen greifen so fest in einander, (Fig. *e. α.*) dass sie nur an ganz isolirten Zellen deutlich zu sehen sind. Diese Verzweigung findet sich nur an der obern und untern Seite des Samens, in der Mitte sind sie eingebogen (Fig. *e. γ.*) und lassen besonders bei jüngeren Samen rundliche Lücken zwischen sich, die an reifen Samen aber fehlen, da hier die Zellen fest aneinander gepresst sind.

Trotzdem ich nicht in der Lage war, die Entwicklungsgeschichte des Samens zu verfolgen, ist es nach Analogie anderer Cucurbitaceensamen doch leicht, die Entstehung der einzelnen Schichten festzustellen:

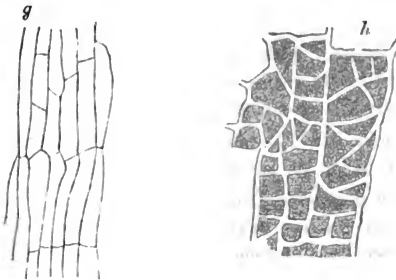
Schicht II., III. u. IV. entstehen aus dem Epithel des äusseren Integuments und zwar spaltet sich zuerst Schicht IV. ab, später III.; diese Theilungen beginnen an der Kante des Samens, weshalb die Samenschale hier auch am mächtigsten entwickelt ist. Unmittelbar an der Kante verwischt sich der sonst so scharfe Unterschied zwischen III. und IV. und es treten hier eigenthümlich

geformte, radial gestreckte Zellen auf (Fig. *e. δ.*), die eine Mittel-  
form zwischen III. und IV. bilden.



V. besteht aus einer dünnen Schicht Zellen mit netzförmig verdickten Wänden, die nicht selten kurze Fortsätze bilden (Fig. *f.*) Sie entsteht aus den unter dem Epithel gelegenen Zellen des äusseren Integuments.

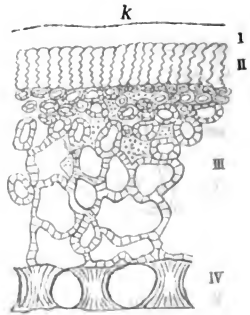
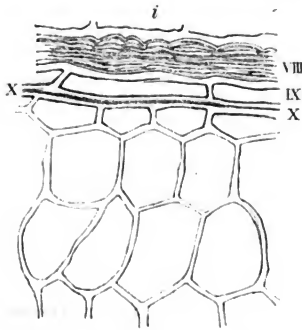
VI. besteht aus einer mehrfachen, wenig charakteristischen Schicht zusammengepresster Zellen ohne Inhalt, zu deren Aufbau die übrigen Schichten des äusseren Integuments und das ganze wenig reihige innere Integument gedient haben. In dieser Schicht läuft ein Gefässbündel.



VII. (Fig. *g.*) besteht aus einer einfachen Schicht der langen Achse des Samens parallel gestreckter Zellen, die sehr fein spiralg gestreift sind. Sie entsteht aus dem Epithel des Knospenkerns.

VIII. (Fig. *i.*) wird gebildet von den zusammengepressten Zellen des Perisperm; diese Schicht färbt sich wie die folgende mit Millon's Reagens roth.





IX. (Fig. *h.* und Fig. *i.*) besteht wieder aus einer einfachen Zellschicht, auf dem Tangentialschnitt sind die Zellen polyëdrisch mit ziemlich dicken Wänden; sie entsteht aus der äussersten Schicht des Endosperm.

X. (Fig. *i.*) besteht aus den übrigen leeren zusammengepressten Zellen des Endosperm; die Schicht ist nur an besonders gelungenen Präparaten als eine ganz dünne Linie sichtbar; besser auf der Grenze zwischen beiden Cotyledonen, die bei ihrem Wachsthum Theile des Endosperm einschliessen.

Innerhalb dieser Schicht folgt dann das Gewebe des Embryo, welches wenig Charakteristisches bietet, die Zellen enthalten Fett und Aleuronkörner, in denen häufig Globoide sich finden.

Die Schichten VII—X. sind nach v. Höhnelt bei allen Cucurbitaceen gleich, daher als besonders typische zu betrachten.

Schliesslich noch eine Bemerkung. Hager im „Handbuch der pharmaceutischen Praxis“ erwähnt Früchte, die gegenwärtig zur Verfälschung der Coloquinthen dienen und schildert sie als von „gelblichem oder bräunlich gelbem Ansehen, durch das fehlende Mark und durch kleine Erhabenheiten an der Oberfläche, verursacht durch die darunter liegenden Samen, leicht kenntlich gemacht.“ Mir sind in letzter Zeit verschiedentlich Früchte zugegangen, auf die die Hager'sche Beschreibung vortrefflich passt, indessen zeigt die Untersuchung, dass wir es hier nur mit unreifen Coloquinthen und keiner fremden Species zu thun haben; freilich ist die Samenschale (Fig. *k.*) auf den ersten Blick verschieden genug von den

reifen C. (Schicht III. zeigt wenig verdickte Zellen, und die Zellen der Schicht II. haben keine Verdickungsleisten und richten sich nur unter dem Einfluss energischer Quellungsmittel auf), indessen lässt eine eingehende Vergleichung zahlreiche Uebergänge auffinden. Ferner fehlt das Mark auch keineswegs, sondern ist nur stark zusammengepresst, da die Zellwände desselben noch nicht die schliessliche Stärke und damit die so charakteristische Elasticität erlangt haben.

---

### Erklärung der Abbildungen.

A. Querschnitt durch eine reife Samenschale; die Bezeichnung der Schichten entspricht den Nrn. des Textes.

a. Zellen der Schicht I. vom Rande des Samens. .

b. Epidermiszellen, isolirt und im Durchschnitt.

c. Zellen der Schicht III.

d. Querschnitte durch den Riss  $\alpha$ . eines reifen Samens (die schraffierte Stelle wird mit Chlorzinkjod nicht gebläut),  $\beta$  eines unreifen Samens.

e.  $\alpha$ . Tangentialschnitt durch Schicht IV.  $\beta$ . eine isolirte Zelle von oben,  $\gamma$ . von der Seite (halbschematisch),  $\delta$ . Mischformen zwischen III. und IV. vom Rande des Samens.

f. Zellen der Schicht V.

g. Zellen der Schicht VII.

h. Zellen der Schicht IX.

i. Querschnitt durch VIII—X. stärker ( $600\times$ ) vergrößert.

k. Querschnitt durch I—IV. eines unreifen Samens.

---

**Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institute der kaiserl.  
Universität Dorpat.**

### Beiträge zur Chemie der Nymphaeaceen.

Von Mag. Wilhelm Grüning.

Unter den bei uns einheimischen Nymphaeaceen haben Nymphaea alba und Nuphar luteum am häufigsten Anwendung als Volks-Arzneimittel gefunden, ohne dass sie als solche sich allgemein Eingang verschafft hätten. Aus der Zahl der officinellen Gewächse, zu welchen man diese Pflanzen früher zählte, wurden sie schon am Anfange dieses Jahrhunderts gestrichen, dagegen

erregte ihr Gehalt an Gerbsäure schon um dieselbe Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker, welche sie als Ersatz für andere gerbstoffhaltige Materialien zum Färben empfahlen. Im Jahre 1821 veröffentlichte Morin<sup>1</sup> eine Untersuchung der Rhizome der *Nymphaea alba*, die jedoch in neuerer Zeit nicht wiederholt wurde, auch keine Nachahmung in Bezug auf die anderen Theile der Pflanze, so wie auf die anderen Repräsentanten der Familie fand.

In seinem Aufsätze „über Beziehungen zwischen chemischen Bestandtheilen und botanischen Eigenthümlichkeiten der Pflanzen“<sup>2</sup> erwähnt Dragendorff eines von ihm aus der *Nymphaea alba* erhaltenen Alkaloïdes, indem er die weitere Verfolgung des Gegenstandes in Aussicht stellte.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Dragendorff habe ich nachfolgende Arbeit unternommen, deren Zweck es war, einen Einblick in die Chemie, der bei uns am reichlichsten vertretenen, Nymphaeaceen — *Nymphaea alba* und *Nuphar luteum* — zu verschaffen. Zu diesem Zwecke habe ich qualitative und quantitative Versuche mit verschiedenen Theilen dieser Pflanzen angestellt und schliesslich die sie charakterisirenden Bestandtheile einer näheren Prüfung unterzogen.

Die quantitativen Untersuchungen habe ich mit Wurzeln, Rhizomen und Samen der *Nymphaea alba*, so wie mit Rhizomen und Samen des *Nuphar luteum* ausgeführt, wozu mir die Materialien von Herrn Prof. Dr. Dragendorff in freundlichster Weise überlassen wurden. Dieselben waren sämmtlich in ein und demselben Jahre im nördlichen Livland eingesammelt worden. Die zur Darstellung der Gerbsäuren und Alkaloïde nöthigen grösseren Mengen habe ich in Kurland eingesammelt.

Der grosse Wassergehalt der frischen Rhizome machte das Trocknen ohne Anwendung von Wärme unmöglich, da schon nach kurzer Zeit Schimmelbildung eintrat. Sie wurden daher, in Scheiben geschnitten, der Temperatur von 40—50° im Trockenofen ausgesetzt. Die Samen wurden lufttrocken angewendet.

### I. Feuchtigkeit und Asche.

Die Berechnung des Feuchtigkeitsgehaltes geschah nach dem Trocknen bei 110° C. bis zum constanten Gewichte. Der Rück-

1) Journal de Pharmacie 1821. October pag. 450.

2) Pharm. Zeitschrift für Russland 1879. pag. 514.

stand wurde zur Bestimmung des Aschengehaltes benutzt. Die Resultate sind in der Tabelle, welche ich der besseren Uebersicht wegen aus den Resultaten der quantitativen Analysen zusammengestellt habe, angegeben.

Da das Schmelzen der aus den Rhizomen des *Nuphar luteum* erhaltenen Asche einen grossen Reichthum an Alkali vermuthen liess, so nahm ich eine diesbezügliche Untersuchung vor, indem ich mich dabei der indirecten Analyse bediente. 0,9332 g. Asche gaben 0,5283 g. Alkalisulfate mit 0,2520 g.  $\text{SO}_3$ . Es berechnen sich danach 4,63 %  $\text{Na}_2\text{O}$  und 32,15 %  $\text{K}_2\text{O}$ .

## II. Fett und Harz.

a) Die Bestimmung des Fettes geschah durch directe Behandlung der fein gepulverten Substanzen mit Petroleumäther bis zur Erschöpfung und Eindampfen der vereinten Auszüge.

Die bei den qualitativen Versuchen in etwas grösserer Menge aus den Rhizomen erhaltenen Fette waren von grüner Farbe und dickflüssiger Consistenz. Durch Natronlauge konnten sie leicht verseift werden. Aus den Samen des *Nuphar* erhielt ich ein Fett, welches bei Zimmertemperatur erstarrte, durch die Wärme der Hand sich verflüssigte, grünliche Farbe und auch beim Erkalten vollständige Durchsichtigkeit besass.

b) Mit „in Aether lösliches Harz“ sind in der Tabelle die Substanzen bezeichnet, welche aus den Rückständen von der Petroleumätherextraction durch Behandeln mit Aether in Lösung gebracht werden konnten. In den Samen des *Nuphar luteum* musste der Trockenrückstand des Aetherauszeuges einer Behandlung mit Wasser unterzogen werden, um die hier reichlich mit in Lösung gegangene Gerbsäure in Abzug bringen zu können. Es hatte der Aether 8,04 der in Arbeit genommenen Originalsubstanz gelöst, davon löste Wasser 5,93 % durch Bleiacetat fällbarer Gerbsäure.

## III. In Aether lösliche Substanzen.

Man hätte erwarten sollen, dass bei directer Behandlung die Menge der in Aether löslichen Substanzen stets mit der Summe derjenigen übereinstimmen sollte, welche durch Petroleumäther und Aether nacheinander in Lösung gingen. Statt dessen machten sich hierbei meistens erhebliche Differenzen bemerkbar, welche mich zu

öfteren Wiederholungen der Versuche veranlassten, um Bestätigung dieser auffallenden Resultate zu erlangen.

Durch directe Behandlung mit Aether extrahirte derselbe aus

Nuphar, Rhizome	1,24 %.
Samen	8,59 -
Nymphaea, Rhizome	2,18 -
Wurzeln	2,00 -
Samen	1,26 -

#### IV. In Alkohol lösliche Substanzen.

Durch Eindampfen, Trocknen und Wägen der aus den feingepulverten Pflanzentheilen mittelst absolutem Alkohol dargestellten Auszüge wurde eine summarische Bestimmung der in Alkohol löslichen Stoffe ausgeführt. Letztere wurden darauf mit Wasser behandelt, ein Theil der Lösung wurde eingetrocknet, ein anderer zur Bestimmung der Gerbsäure benutzt, wobei ich mich der Sackur'schen<sup>1</sup> Methode bediente, welche auf Fällung mittelst Kupferacetat beruht. Die Resultate waren folgende:

	Summe der in Alkoh. lösl. Stoffe,	in Wasser lösl. Stoffe,	Gerbsäure
Nuphar, Rhizome	6,56 %	3,65 %	0,41 %
Samen	14,39 -	9,80 -	9,47 -
Nymphaea, Rhizome	16,99 -	12,43 -	11,02 -
Wurzeln	3,98 -	1,71 -	0,43 -
Samen	2,56 -	0,87 -	0,12 -

Von der Gesamtmenge der in Alkohol löslichen Stoffe wurden die für „Fett, in Aether lösliches Harz (II) und in Wasser lösliche Stoffe“ gefundenen Werthe abgezogen, die erhaltenen Zahlen für „in Aether unlösliches Harz und Phlobaphen“ in Rechnung gebracht.

Die qualitativen Untersuchungen der in Alkohol löslichen Stoffe führten zur Ermittlung von Alkaloiden, eigenthümlichen Gerbsäuren und Phlobaphenen, über die ich später näheres im Zusammenhange berichte. Die Samen der beiden Pflanzen habe ich auf „in Weingeist lösliche, in Wasser unlösliche Eiweisssubstanzen geprüft und die Abwesenheit solcher constatiren können.

Die Rückstände von der Extraction mit Alkohol wurden einer Behandlung mit Wasser unterzogen und die Menge der darin lös-

1) Gerberzeitung. Bd. 31. pag. 32.

lichen Stoffe durch Eindampfen der vereinigten Auszüge bestimmt. Sie betrug bei

Nuphar, Rhizome	12,00 %	Nymphaea, Rhizome	7,69 %
Samen	2,03 -	Wurzeln	25,17 -
		Samen	4,32 -

#### V. In Wasser lösliche Stoffe.

Je 20 g. der fein gepulverten Pflanzentheile wurden mit 400 C.C. Wasser 1—2 Tage bei Zimmertemperatur macerirt, dann unter Vermeidung einer Verdunstung filtrirt. Ein Theil des Filtrates wurde eingedampft, getrocknet und gewogen, darauf die in ihm enthaltenen Aschenbestandtheile durch Verbrennen bestimmt.

Die Resultate waren folgende:

	In Wasser lösl. Stoffe,	Asche darin
Nuphar, Rhizome	17,58 %	1,92 %
Samen	6,38 -	0,83 -
Nymphaea Rhizome	24,60 -	2,32 -
Wurzeln	29,24 -	3,40 -
Samen	7,90 -	1,33 -

Ein anderer Theil des Auszuges wurde mit Alkohol versetzt, die dadurch fällbaren Substanzen bestimmt und die nach dem Verbrennen resultirende Asche in Abrechnung gebracht.

Wie aus qualitativen Versuchen hervorging, bestanden die durch Alkohol gefällten Substanzen grösstentheils aus Schleim, welcher durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Zucker übergeführt werden konnte. Mit dem aus den Rhizomen der *Nymphaea alba* erhaltenen Niederschlage habe ich eine Bestimmung des Stickstoffs nach Varrentrapp-Will vorgenommen. Es berechnete sich aus dieser Analyse der Gehalt an Schleim in den Rhizomen der *Nymphaea* auf 3,62 % und derjenige an in Wasser löslichem Eiweiss auf 0,11 %.

Das Filtrat vom Alkoholniederschlage wurde durch Abdunstenlassen vom Alkohol befreit. Ein kleinerer Theil der Flüssigkeit diente zur Bestimmung der Gerbsäure mittelst Kupferacetat. Der grössere Theil wurde mit Bleiacetat versetzt und die Menge der im Niederschlage enthaltenen, verbrennlichen Substanzen bestimmt, hiervon wurde die für Gerbsäure ermittelte Zahl abgezogen und der Rest für Pflanzensäuren in Anrechnung gebracht.

Das Filtrat vom Bleiniederschlage wurde vom Bleiüberschusse durch  $\text{SH}^2$  befreit, ein Theil behufs Feststellung des Glycosegehaltes mit Fehling'scher Lösung titirt, ein anderer Theil mit Salzsäure gekocht, dann neutralisirt und auch in ihm der Gehalt an Glycose festgestellt. Nur in den Rhizomen des *Nuphar luteum* konnte auf diese Weise ein durch Salzsäure invertirbarer Körper wahrgenommen werden, welcher auf Saccharose berechnet wurde.

Qualitative Untersuchungen der in Wasser löslichen Bestandtheile, welche hauptsächlich den Zweck hatten, auch über die in den Pflanzen vorkommenden Säuren zu unterrichten, habe ich mit den Rhizomen der *Nymphaea* und des *Nuphar* ausgeführt.

200 g. der Rhizome des *Nuphar luteum* wurden bei Zimmertemperatur mit Wasser extrahirt, der Auszug durch Kupferacetat von der Gerbsäure befreit, der Ueberschuss des Kupfers durch  $\text{SH}^2$  und der Ueberschuss des letzteren durch Einblasen von Luft entfernt. Darauf wurde Bleiacetat zugesetzt und vom entstandenen Niederschlage abfiltrirt. Das Filtrat wurde behufs Entfernung des Bleiüberschusses mit Schwefelsäure versetzt und mit Aether geschüttelt. Derselbe nahm dabei keine Salicylsäure auf.

Der Bleiniederschlag wurde durch  $\text{SH}^2$  zerlegt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit wie vorher vom Schwefelwasserstoff befreit, darauf mit Natronlauge neutralisirt und mit Chlörcalcium und Kalkwasser versetzt. Der in verhältnissmässig reicher Menge entstehende Niederschlag enthielt die Kalksalze der Weinsäure und Oxalsäure, letzteres jedoch nur in geringer Menge. Traubensäure war nicht nachweisbar. — Das Filtrat vom Kalkniederschlage schied beim Erhitzen citronensauren Kalk ab, die davon abfiltrirte Flüssigkeit wurde einer fractionirten Fällung mit Alkohol unterworfen, der erste Niederschlag enthielt den Rest des Calciumcitrat, der letztere bestand aus äpfelsaurem Kalk. Um die Säure aus demselben zu isoliren, löste ich ihn in Wasser, fällte mit Bleiacetat unter Vermeidung eines Ueberschusses, zerlegte den Niederschlag durch Schwefelwasserstoff und verdampfte das Filtrat vom Schwefelblei zur Trockne. Der farblose Rückstand war in Wasser leicht löslich, weshalb Fumarsäure ausgeschlossen werden muss. Die wässrige Lösung reagirte, mit Natronlauge neutralisirt, nicht gegen neutrales Eisenchlorid, woraus auf Abwesenheit der Bernsteinsäure und Benzoësäure geschlossen werden muss.

Mit den Rhizomen der *Nymphaea alba* wurde eine Untersuchung auf Pflanzensäuren in gleicher Weise wie bei Nuphar vorgenommen, nur bediente ich mich hier zur Extraction eines Gemenges gleicher Theile Wasser und Alkohol von 95° Tr., welches den Schleim nicht löst. Die Resultate waren den mit Nuphar erhaltenen wesentlich gleich. Es waren auch hier Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure und geringe Mengen Oxalsäure nachweisbar. Auf Salicylsäure, Traubensäure, Benzoëssäure, Bernsteinsäure und Fumarsäure wurde mit negativem Erfolge untersucht.

Die Rückstände von den bei den quantitativen Analysen mit Wasser extrahirten Pflanzentheilen wurden bei einer Temperatur von 30 — 40° C. getrocknet, mit Alkohol extrahirt und die Menge der darin löslichen Stoffe bestimmt. Ferner wurde eine Bestimmung der mit in Lösung gehenden Gerbsäure vorgenommen. Es wurden dafür folgende Zahlen ermittelt.

	In Alkohol lösl. St.	Gerbsäure
Nuphar, Rhizome	0,86 %	0,07
Samen	4,80 -	2,82
Nymph. Rhizome	2,47 -	0,36
Wurzeln	1,92 -	0,05
Samen	1,39 -	0,04

Vergleicht man die Summe der durch Wasser und Alkohol auf diese Weise nach einander in Lösung gehenden Substanzen mit der in IV. bei umgekehrter Reihenfolge der Extraction erhaltenen, so bemerkt man in den dafür erhaltenen Zahlen wesentliche Differenzen, die bei Nuphar derart eintraten, dass die Summe der bei vorangehender Alkohol- und nachfolgender Wasserextraction erhaltenen Mengen grösser waren, während bei allen mit *Nymphaea* ausgeführten Bestimmungen das Entgegengesetzte eintrat. Da nun in Fällen, wie sie bei Nuphar eintraten, die bei der zuletzt angewandten Reihenfolge nicht in Lösung gehenden Substanzen später durch Natronlauge aufgenommen werden, so habe ich sie, um die Uebersicht in der Tabelle nicht zu stören, von den — in Natronlauge löslichen, durch Alkohol nicht fällbaren Substanzen —, wohin sie bei anderer Behandlung nicht gelangt wären, abgezogen.

#### VI. In verdünnter Natronlauge lösliche Substanzen.

Ein Theil der nach der Behandlung mit Wasser und Alkohol rückständigen Massen wurden einer Behandlung mit 1 pro mille 38\*



Natronlauge unterzogen, ein abfiltrirter Theil des Auszuges mit Essigsäure neutralisirt und mit Alkohol versetzt. Den dadurch entstehenden Niederschlag habe ich nach Abzug der in ihm ermittelten Aschenmenge für — Metarabinsäure mit geringen Mengen Eiweiss — in Rechnung gebracht.

Aus den Rhizomen des *Nuphar luteum* habe ich die durch Alkohol fällbare Substanz in etwas grösserer Menge dargestellt, den Stickstoffgehalt bestimmt und denselben auf Eiweiss berechnet. Sie bestand nach dem Trocknen bei 105° C. aus 2,74 % Aschenbestandtheilen, 9,78 % Eiweiss und 87,48 % metarabinsäureartiger Substanz, welche durch Kochen mit verdünnter Salzsäure leicht in Zucker übergeführt werden konnte.

Das Filtrat von der Alkoholfällung wurde jedes Mal eingedampft, um die Menge der in Natronlauge löslichen, durch Alkohol nicht fällbaren Substanzen zu bestimmen. Das darin enthaltene Natronacetat wurde aus der Menge des nach dem Verbrennen des Trockenrückstandes resultirenden Natriumcarbonates berechnet. Dieselbe war stets kleiner als die aus der in Arbeit genommenen Menge Natron berechnete, es muss demnach ein Theil des Natrons in unlösliche Verbindungen mit den in der Pflanze befindlichen Stoffen übergeführt werden. Merkwürdiger Weise bestand fast bei allen in den verschiedenen Analysen sich ergebenden Differenzen zwischen gefundenen und berechneten Mengen Natriumacetates eine auffallende Uebereinstimmung. Es wurden statt 0,1025 g. Natriumacetat gewöhnlich 0,045 — 0,048 g. ermittelt, nur bei der Analyse der Wurzeln der *Nymphaea* resultirten 0,0265 g.

## VII. Stärke.

Die Rückstände von der Natronlaugeextraction wurden behufs Verkleisterung der Stärke mit Wasser aufgekocht, dann 4 Stunden mit einer kleinen Menge Diastase bei 40° C. digerirt, ein Theil abfiltrirt, Salzsäure bis zum Gehalte von 4 % zugegeben und 3 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Die Menge des durch diese Behandlung aus der Stärke entstandenen Zuckers wurde mittelst Fehling'scher Lösung bestimmt und in Stärke umgerechnet.

## VIII. Pararabinartige Substanz.

Die nach der Entfernung der Stärke rückständigen Massen wurden einen Tag mit 1 procentiger Salzsäure macerirt, dann

schnell aufgekocht und filtrirt. Im Filtrate wurden die durch Alkohol fällbaren Substanzen bestimmt und nach Abzug der in ihnen enthaltenen Aschenmengen für pararabinartige Substanz in Rechnung gebracht. In den Samen fehlte diese Substanz ganz, aus den Rhizomen des Nuphar, worin sie am reichlichsten enthalten ist, habe ich sie in etwas grösserer Menge dargestellt. Sie war stickstofffrei. Eine Verunreinigung durch Eisen, welches mit gefällt wurde, konnte durch Waschen mit salzsäurehaltigem Alkohol entfernt werden. Von dem Pararabin Reichardts unterschied sie sich dadurch, dass sie durch Kochen mit verdünnter Salzsäure in Zucker übergeführt werden konnte.

### IX. Untersuchungen auf Thomon's Holzgummi

wurden mit den Rhizomen beider Pflanzen vorgenommen, in beiden Fällen mit negativem Resultate. Es wurden die successive mit Wasser, Alkohol, verdünnter Natronlauge, Diastase und Salzsäure behandelten Rhizome einer weiteren Extraction mit 5 procentiger Natronlauge unterworfen. In dem durch Glaswolle filtrirten Auszuge entstand beim Neutralisiren mit Salzsäure und Zusatz von Alkohol auch nach längerem Stehen kein Niederschlag.

### X. Stickstoffhaltige Substanzen.

In allen zur Untersuchung dienenden Pflanzentheilen wurde die Gesamtmenge des Stickstoffs nach der Methode Varrentrapp-Will bestimmt, wobei das Ammoniak in Salzsäure geleitet, der Ueberschuss desselben abgedampft und im resultirenden Chlorammonium das Chlor mit  $\frac{1}{10}$  normal Silberlösung titirt wurde. Aus der gefundenen Stickstoffmenge wurde der Gehalt an Eiweiss berechnet, indem das Verhältniss zu demselben mit 1 : 6,25 angenommen wurde.

Ammoniak- und Salpetersäurebestimmungen habe ich nur mit den Rhizomen vorgenommen.

Bei der Ammoniakbestimmung bediente ich mich der Schlösing'schen Methode, durch welche in den Rhizomen des Nuphar nur 0,0036 %  $\text{NH}^3$  nachgewiesen werden konnte. In den Rhizomen der Nymphaea war kein Ammoniak nachweisbar.

Bei der Salpetersäurebestimmung bediente ich mich der Methode von Franz Schulze, welche darauf gründet, dass Aluminium

mit Kalilauge Wasserstoff entwickelt, welches bei Gegenwart der Salpetersäure dazu verbraucht wird, dieselbe zu Ammoniak zu reduciren.

Aus dem wässrigen Auszuge des Rhizoms der Nymphaea wurden die organischen Substanzen durch übermangansaures Kali zerstört und der Ueberschuss des letzteren durch Ameisensäure entfernt.

Das Wasserstoffdeficit, welches durch Reduction der Salpetersäure in einem 0,5 g. Originalsubstanz entsprechenden Auszuge entstand, betrug im Mittel aus 2 Analysen 1,025 C.C., auf trockenen Zustand, 0° C. und 760 mm. Druck reducirt. Berechnet man die Salpetersäure, welche durch diese Menge Gases in Ammoniak übergeführt worden ist, so ergibt sich der Gehalt daran in den Rhizomen der Nymphaea auf 0,124 %.

In den Rhizomen des Nuphar luteum war keine Salpetersäure nachweisbar.

#### XI. Zellstoff und verwandte Substanzen.

Die successive mit Wasser, Alkohol, verdünnter Natronlauge, Diastase und Salzsäure behandelten Pflanzentheile wurden der Einwirkung von frisch bereitetem Chlorwasser ausgesetzt und die Rückstände zuerst mit Wasser, darauf mit verdünnter Natronlauge und schliesslich wieder mit Wasser gewaschen. Den dabei entstandenen Gewichtsverlust, welcher durch Wägen der getrockneten Substanzen vor und nach der Behandlung ermittelt wurde, habe ich nach Abzug der in X ermittelten Eiweissmenge für Lignin und incrustirende Substanzen in Rechnung gebracht.

Der Gehalt an Cellulose wurde durch Behandlung mit der Schulze'schen Macerationsflüssigkeit festgestellt, wozu jedoch die betreffenden Pflanzentheile vorher mit Wasser und Alkohol extrahirt waren.

In den nach der Behandlung mit Chlorwasser und den vorangehenden Extractionsmitteln resultirenden Rückständen wurde die Aschenmenge bestimmt und durch Abzug dieser und der für Cellulose ermittelten Zahl der Gehalt an Substanz der Mittellamelle festgestellt.

In den Rhizomen der Nymphaea alba liess sich die Substanz der Mittellamelle auf diese Weise nicht feststellen, da die dafür gefundene Zahl „6,10“ als jeder Voraussetzung widersprechend

angesehen werden muss. Um der Wahrheit näher zu kommen, habe ich sie zu der für incrustirende Substanz, Lignin etc. ermittelten Zahl hinzugerechnet, da es angenommen werden muss, dass dieselben hier eine grosse Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung des Chlorwassers besitzen.

	Nuphar		Nymphaea		
	Rhiz.	Samen	Rhiz.	Wurz.	Samen
Feuchtigkeit (I) . . . . .	10,30	11,31	10,56	6,71	9,06
Asche I . . . . .	5,19	0,89	5,47	10,07	2,12
Fett (II) . . . . .	0,77	0,51	0,49	0,59	1,06
In Aether lösliches Harz (II) . . . .	0,60	2,11	1,55	1,38	0,21
In Aether unlösliches Harz und Phlobaphen (IV) . . . . .	1,54	1,97	2,52	0,30	0,42
Schleim mit gering. Mengen Eiweiss (V)	1,31	0,26	3,62	6,94	1,47
Gerbsäure (V) . . . . .	2,27	6,72	10,04	8,73	1,10
Durch Kupferacetat nicht fällbare Säuren (V) . . . . .	0,54	—	0,03	1,00	0,86
Glycose (V) . . . . .	5,93	—	6,25	5,62	0,94
Saccharose (V) . . . . .	1,21	—	—	—	—
In Wasser lösl., nicht direct bestimm. Substanzen (V) . . . . .	4,40	1,38	1,92	3,60	1,18
Metarabinsäure mit geringen Mengen Eiweiss (VI) . . . . .	2,50	0,86	3,26	6,11	0,46
In verdünnter Natronlauge lösl., durch Alkohol nicht fällbar S. (VI) . . . .	8,36	0,59	5,80	3,60	1,51
Stärke (VII) . . . . .	18,70	44,00	20,18	4,09	47,09
Pararabinartige Substanz (VIII) . . .	3,81	—	1,80	1,20	—
Eiweiss (X) . . . . .	3,99	7,08	4,06	7,21	9,79
Lignin, incrust. Substanz etc. (XI) . .	14,82	6,45	14,26	8,99	4,78
Mittellamelle (XI) . . . . .	—	3,22	—	2,47	0,98
Cellulose (XI) . . . . .	14,11	13,21	9,36	17,42	11,66

### Alkaloide in den Nymphaeaceen.

Durch Vorversuche war es mir gelungen sowohl in der *Nymphaea alba*, als im *Nuphar luteum* ein Alkaloïd nachzuweisen, welches in den Alkoholauszug vollständig, in geringer Menge auch in den wässrigen Auszug übergang. Ein Versuch mit den Rhizomen des *Nuphar*, es durch salzsäurehaltiges Wasser zu extrahiren, misslang insofern, als durch dasselbe reichliche Schleimmengen in Lösung

gebracht wurden, welche vor dem Coliren durch Fällung mittelst Alkohol entfernt werden mussten, beim Abdestilliren des letzteren jedoch das Alkaloïd eine Zersetzung erlitt, indem sich zugleich humusartige Substanzen (wahrscheinlich Zersetzungsproducte der Gerbsäure) in reicher Menge ausschieden. Ich wandte deshalb zur Isolirung des Alkaloïdes folgendes Verfahren an.

5 Kilog. gröblich gepulverter Rhizome des *Nuphar luteum* wurden durch kochenden 93grädigen Alkohol erschöpft, vom Auszuge der Alkohol durch Destillation entfernt und der Rückstand, welcher aus einer schwarzen, harzartigen Masse und einer darüber stehenden, gelben klaren Flüssigkeit bestand zuerst mit Wasser, dann mit verdünnter Essigsäure behandelt. Jede dieser Lösungen hatte das Alkaloïd aufgenommen, weshalb ich die wässrige Lösung durch Bleiacetat zuerst von den dadurch fällbaren Substanzen befreite, dann aber nach dem Entbleien des Filtrates durch Schwefelsäure beide Flüssigkeiten vereinte und mit Ammoniak alkalisch machte. Der dabei entstehende Niederschlag wurde gut gewaschen, auf dem Dampfbade getrocknet und mit Chloroform extrahirt. Nach dem Verdunsten des Chloroforms auf dem Dampfbade hinterblieb das Alkaloïd als eine durchsichtige, rothbraun gefärbte Flüssigkeit, die beim Erkalten zu einer leicht zerreiblichen Masse erstarrte. Beim Aufbewahren flossen die Stücke allmählich wieder zu einer einheitlichen Masse zusammen. Um dieselbe vollständig von Chloroform zu reinigen, löste ich sie wieder in Essigsäure, fällte durch Ammoniak und trocknete den gut gewaschenen Niederschlag über Schwefelsäure.

So dargestellt bot das Alkaloïd, welches ich mit „Nupharin“ bezeichnen will, eine fast weisse, bröckliche, beim Zerreiben stark an den Fingern klebende Masse dar, deren Gewicht 20 g. betrug. Bei der Temperatur von 40—45° C. backte es wieder zusammen, bei 65° hatte es Syrupconsistenz.

Das Nupharin löst sich leicht in Alkohol, Chloroform, Aether, Amylalkohol, Aceton und in verdünnten Säuren. In Petroleumäther ist es fast unlöslich. Beim Lösen in Säuren entwickelt es einen eigenthümlichen Geruch, den ich mit keinem bekannten näher vergleichen kann. In der durch Säuren hervorgebrachten Lösung giebt es mit den für Alkaloïde gebräuchlichen Gruppenreagentien, wie Kaliumchromat, Pikrinsäure, Jodjodkalium, Kaliumquecksilberjodid, Kaliumwismuthjodid und Froehdeschem Reagens Nieder-

schläge. Durch Gerbsäuren wird es gleichfalls gefällt, dagegen bewirken die aus Nuphar und Nymphaea dargestellten Gerbsäuren nur in concentrirter Lösung Niederschläge, welche sich bei reichlichem Wasserzusatz klar lösen.

Nach mehrfachen, vergeblichen Bemühungen gelang es mir mit diesem Alkaloide eine Farbenreaction zu erzielen, mittelst welcher seine Erkennung und Unterscheidung von den anderen bekannten Alkaloiden leicht ausführbar ist. Löst man nämlich ein geringes Quantum der Substanz in verdünnter Schwefelsäure und erwärmt auf dem Dampfbade, so nimmt die Lösung nach etwa einer Stunde eine braune Farbe an, die allmählich in dunkel-schwarzgrün übergeht. Setzt man nun einige Tropfen Wasser zu, so verschwindet diese Farbe sofort, indem sich ein voluminöser, gelbbrauner Niederschlag abscheidet. — Stellt man die schwefelsaure Lösung des Nupharins über Schwefelsäure und Kalk, so nimmt sie nach 10—12 Tagen eine prachtvoll grüne Farbe an, welche im Verlaufe weiterer 10 Tage an Intensität zunimmt, bis sie schliesslich in dunkel-blaugrün übergeht. Fügt man nun einige Tropfen Wasser hinzu, so verschwindet diese Farbe augenblicklich unter Ausscheidung eines gelben, krystallischen Niederschlages; giesst man von demselben die überstehende Flüssigkeit ab, so löst sich der Niederschlag beim Stehen an der Luft, schneller über Schwefelsäure, etwa in einer halben Stunde in der umgebenden Feuchtigkeit, unter abermaliger Annahme der grünen Farbe. Dieses Experiment kann man beliebig oft wiederholen, wobei stets abwechselnd die grüne Lösung und der gelbe Niederschlag erhalten wird.

An und für sich ist das Nupharin geschmacklos, die Lösung in Säuren dagegen schmeckt scharf bitter.

Obgleich sich das Alkaloid in Säuren leicht löst, vermag es doch mit demselben keine festen Verbindungen und keine krystallisirenden Salze zu bilden. Die Lösungen in Salzsäure und in Essigsäure erleiden beim Abdunstenlassen über Schwefelsäure und Kalk eine Zersetzung, wobei das gebildete lösliche Product nicht mehr gegen Kaliumchromat und Pikrinsäure, wohl aber gegen die anderen oben erwähnten Alkaloidreagentien reagirt.

Ich habe mich vergeblich bemüht, das Alkaloid krystallinisch darzustellen. Ein Mal gelang es mir mikroskopisch kleine, schwach grün gefärbte, das Licht polarisirende Krystalle zu erhalten, als

ich den eingedickten und durch Wasser extrahirten alkoholischen Auszug wieder mit verdünnter Salzsäure behandelte, die Lösung mit Magnesia und Glaspulver zur Trockne eindampfte und den Rückstand mit absolutem Alkohol auszog. Der Auszug schied alsdann nach dem Versetzen mit Wasser und langsamem Abdunstenlassen des Alkohols bei 40° C. das Alkaloid in besagter Weise ab.

Beim Verbrennen im Sauerstoffstrome mit vorgelegter Kupferspirale gaben 0,2322 g.

$$\begin{aligned} 0,6165 \text{ g. CO}_2 &= 72,41 \% \text{ C} \\ 0,1804 \text{ g. H}_2\text{O} &= 8,626 \% \text{ H} \\ 0,2222 \text{ g.} & \\ 0,5926 \text{ g. CO}_2 &= 72,77 \% \text{ C} \\ 0,1712 \text{ g. H}_2\text{O} &= 8,561 \% \text{ H} \\ \text{Mittel: C} &= 72,59 \% , \text{ H} = 8,59 \% . \end{aligned}$$

Die Methode Varrentrapp-Will erwies sich zur Bestimmung des Stickstoffs in dem Alkaloiden als nicht brauchbar. Es setzten sich schon im vorgelegten Asbestpfropfen empyreumatische, ölarartige Substanzen ab, die Salzsäure war von äusserst fein suspendirten Stoffen schwarz gefärbt, die Resultate zeigten nur sehr mangelhafte Uebereinstimmung. Als ich einen Versuch machte, die Verbrennung ohne Zucker vorzunehmen, ging fast gar kein Ammoniak in die Salzsäure ein.

Bei der Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volum wurden folgende Zahlen erhalten.

Genomm. Substanz	Volum d. Stickstoffs	Barometer Höhe	Temperatur	Tension d. Wasserd.	reduc. Volum	Gehalt an Stickstoff
0,2861 g.	25 C.C.	763 mm.	17° C.	14,4	23,15 C.C.	10,15%
0,2125 g.	19 C.C.	764 mm.	18° C.	15,4	17,59 C.C.	10,38%

Mittel: 10,26 % N.

Zur Bestimmung des Aequivalentgewichtes stellte ich eine möglichst gesättigte Lösung des Alkaloides in Salzsäure dar, versetzte mit Platinchlorid und trocknete den entstandenen krystallinischen Niederschlag bei 100° C. Er hinterliess darauf nach dem Verbrennen als Resultat aus zwei, kaum von einander differirenden Bestimmungen 20,0515 % Pt., woraus sich die Moleculargrösse des Doppelsalzes auf 983,4 und das Aequivalentgewicht des Alkaloides auf 285,5 berechnet.

Die angeführten Analysen geben dem Nupharin die Formel  $N^2C^{18}H^{24}O^2$

berechnet	gefunden
C = 72,00	72,59
H = 8,00	8,59
N = 9,33	10,26
O = 10,67	8,56

Diese Formel verlangt das Aequivalentgewicht 300, während in der That gefunden wurden 285,5. Ich glaube diesen Umstand dahin erklären zu müssen, dass in dem untersuchten Körper, wie überhaupt in fast allen dem Pflanzenreiche entnommenen amorphen Körpern eine zu geringe Garantie für die Reinheit vorliegt, um auf Grund der Analysen ihre Zusammensetzung mit Sicherheit feststellen zu können, ich darf daher und weil auch die Möglichkeit einer Zersetzung der Platinverbindung beim Trocknen nicht ausgeschlossen werden kann, die angegebene Formel vorläufig nur als hypothetisch gelten lassen.

Die Zusammensetzung  $N^2C^{18}H^{24}O^2$  wird von Pelletier und Couerbe<sup>1</sup> auch dem Menispermin und Paramenispermin gegeben und obgleich dieselbe dort das Resultat unzureichender Analysen ist, so ist eine Isomerie dieser 3 Alkaloide doch als wahrscheinlich zu bezeichnen. Die Annahme einer Identität wird von Hause aus hinfällig, da das Menispermin leicht krystallisirt und Säuren neutralisirt, das Paramenispermin die letztere Eigenschaft nicht und das Nupharin keine dieser beiden Eigenschaften besitzt.

Ein Versuch mit dem Nupharin im Wild'schen Polaristrobometer liess dasselbe als optisch inactiv erkennen. Ich muss jedoch bemerken, dass es mir nicht gelungen war, die Lösung völlig farblos zu erhalten und dass daher eine sehr geringe Drehung, wie sie bei vielen Alkaloïden vorkommt, bei der Beobachtung mir entgangen sein kann.

Bei physiologischen Versuchen, die mit Katzen angestellt wurden, habe ich keine giftigen Eigenschaften wahrnehmen können, wie das nicht anders zu erwarten stand, da ein in so reicher Menge vorkommendes Alkaloïd bei giftigen Eigenschaften nicht so lange hätte unbeachtet bleiben können.

1) Ann. d. Chem. u. Pharm. Bd. 10. 1834.



0,12 g. einer Katze subcutan applicirt, riefen bei derselben keine auffallenden Vergiftungserscheinungen hervor. Ebenso wenig waren solche bei innerlicher Gabe von 0,25 g. wahrzunehmen. . . .

Ein Alkaloid in der *Nymphaea alba* ist, wie gesagt, schon von Dragendorff<sup>1</sup> wahrgenommen worden. Bei der darauf hin vorgenommenen Untersuchung extrahirte ich 300 g. Rhizome mit Alkohol von 88° Tr., dampfte den Alkohol im luftverdünnten Raume ab und behandelte den Rückstand zuerst mit Petroleumäther, welcher das Fett löst, darauf mit Wasser und schliesslich mit verdünnter Essigsäure. Die wässrige Lösung wurde mit Bleiacetat versetzt, die vom entstandenen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit durch SH<sup>2</sup> vom Bleiüberschusse befreit und mit Ammoniak alkalisch gemacht. Das dadurch gefällte Alkaloid liess sich seiner feinen Vertheilung wegen nicht auf dem Filter sammeln. Beim Schütteln mit Chloroform ging es vollständig in dieses über und wurde zum Zwecke der Reinigung aus dieser Lösung mit schwefelsäurehaltigem Wasser ausgeschüttelt, letzteres dann durch Ammoniak alkalisch gemacht und das dadurch gefällte Alkaloid wieder wie vorher in die Chloroformlösung übergeführt. In ähnlicher Weise isolirte ich es auch aus der durch Säure erhaltenen Lösung, doch konnte hier das Füllen mit Bleiacetat unterlassen werden.

Nach dem Verdunsten des Chloroforms hinterblieb das Alkaloid als eine amorphe Masse, die hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften, sowie des Verhaltens gegen Gruppenreagentien und Lösungsmittel sich in keiner Weise von dem Nupharin unterschied. Dennoch glaube ich eine Identität beider Alkaloide in Abrede stellen zu müssen, da sie sich in ihren Farbenreactionen durchaus verschieden verhalten. Die mit dem Nupharin erhaltene Grünfärbung durch verdünnte Schwefelsäure ist mit dem Alkaloid der *Nymphaea* nicht hervorzubringen. Dagegen giebt letzteres folgende, dem Nupharin nicht zukommende Farbenreactionen: Concentrirte Schwefelsäure und chromsaures Kali färben zuerst rothbraun, nach etwa einer Stunde schön hellgrün, concentrirte Schwefelsäure bewirkt rothbraune Färbung, die nach einiger Zeit in grau übergeht. Fröhdes Reagens färbt zuerst roth, dann schmutzig grün.

---

1) A. a. O.

Die Lösungen des Alkaloïdes der Nymphaea in Salzsäure und Essigsäure entlassen beim Stehen über Schwefelsäure und Kalk die Säure vollständig, indem die Substanz mit den ursprünglichen Eigenschaften zurückbleibt, wogegen das Nupharin bei der gleichen Behandlung eine Zersetzung erleidet.

Um das Alkaloid in grösserer Menge darzustellen, unterwarf ich 5 Kilog. lufttrockener Rhizome derselben Behandlung, wie oben beschrieben, konnte jedoch in ihnen keine Spur eines Alkaloïdes nachweisen. Dieser Umstand ist um so unerklärlicher, da er hier kaum auf Rechnung der klimatischen und Bodenverhältnisse gesetzt werden kann. Die zu den ersten Versuchen dienenden Rhizome waren einem Teiche im nördlichen Livland, die zu den letzteren Versuchen dienenden einem kleinen Flusse im südlichen Kurland entnommen.

In den Samen des Nuphar, so wie in den Blüthen und Samen der Nymphaea habe ich kein Alkaloid nachweisen können.

(Fortsetzung im nächsten Hefte.)

---

## Kreosot des Buchenholztheers.

Von A. Grätzel in Hannover.

Es ist eine jetzt hinreichend bekannte Thatsache, dass das von Reichenbach zuerst entdeckte, und durch seine medicinischen Wirkungen vortheilhaft bekannte Kreosot, kein einheitlicher, sondern aus einer homologen Reihe zweisäuriger Phenole zusammengesetzter Körper ist, welcher eine geringe Menge Kresylsäure enthält.

Der Hauptsache nach besteht das Kreosot des Buchentheers aus: Guajacol, Siedep. 200°, Kreosol, Siedep. 219°, und einer verhältnissmässig geringen Menge eines noch nicht untersuchten, bei ca. 232° C. siedenden Homologen, der alle bekannten Reactionen der Erstgenannten theilt.

(Vergl. Kékulé, Chemie der Benzolderivate. I. Bd. 1867. pag. 394. § 283;

vergl. Ferd. Tiemann und Paul Koppe. Berliner Berichte 1881. pag. 2011 und pag. 2014.)

Der Gehalt des Kreosots an Guajacol, Kreosol und Homologen ist nach der Qualität des verwandten Buchentheers sehr variirend,

je nachdem in den Holzessig-Fabriken zur Schwelung des Holzes grössere oder geringere Hitze angewandt, oder Einströmung von directem Dampf in die Retorten benutzt wird oder nicht. Sogar die Art der späteren Destillation des gewonnenen Holztheers übt einen grossen Einfluss auf die Zusammensetzung der Holztheeröle aus.

Das von den indifferenten Oelen leicht zu befreiende Rohkreosot enthält ausser den von A. W. Hofmann untersuchten pyrogallussauren Dimethyläther und methylpyrogallussauren Dimethyläther noch ein anderes, von mir in neuester Zeit isolirtes, aber noch nicht untersuchtes, „Caerulignol“ benanntes Oel.

Dieses Oel wurde von Reichenbach (vergl. das Kreosot in chemischer, physischer und medicinischer Beziehung von Dr. Carl Reichenbach 1835. pag. 97) für das Chromogenöl der Pittucallsäure gehalten, und als Reagens für das Vorhandensein desselben im Kreosot angegeben, die alkoholische Lösung des Kreosots mit Barythydratlösung zu versetzen, wobei eine blaue Färbung, oder bei sehr geringem Gehalt, eine nur vorübergehend blaue Färbung eintritt.

Das Caerulignol besitzt aber gefährliche und so stark adstringirende Eigenschaften, dass es, ein Tropfen dieses Oeles auf die Zunge gebracht, sofort Blutspeien verursacht; es muss daher das Kreosot von diesem schädlichen Stoffe absolut befreit werden, was durch die Reaction mit Barythydrat leicht nachzuweisen ist, auch bei Prüfungen auf die Reinheit stets in erster Linie angestellt werden sollte.

Die von Reichenbach in derselben Schrift pag. 96 angegebene Reaction, — gesättigtes Kreosotwasser dürfe mit einem Tropfen schwefelsauren Eisenoxydul nur einen rothbraunen, nicht schwarzbraunen Niederschlag geben, — um nachzuweisen, ob das von ihm mit „oxydablen Princip“ oftmals erwähnte Oel im Kreosot enthalten sei, bezieht sich auf die pyrogallussauren Methyläther, welche von A. W. Hofmann als die Chromogenöle der Pittacallsäure festgestellt sind.

Die in der Pharmacopoea germanica angegebene Reaction, dass die wässrige Lösung des Kreosots, mit Eisenchloridlösung versetzt, nicht blau werden dürfe, hat vielfach zu Differenzen und Irrthümern Veranlassung gegeben, und muss ich, mit Bezug auf meine Handlung, Archiv der Pharmacie. Bd. VII. 1877. pag. 130 wie-

derholt bestätigen, dass chemisch reines Guajacol, wie auch Kreosot, in wässriger Lösung beim Versetzen eines Tropfens Eisenchloridlösung eine blaue Färbung annimmt, die aber rasch ins Braune überschlägt. — Dieselbe Reaction, mit Carbolsäure vorgenommen, ruft eine bläuviolette Färbung hervor, die die ganze Flüssigkeit durchzieht und constant bleibt, daher ein Unterschied zwischen Kreosot und Carbolsäure mit letztgenanntem Reagens gar nicht zu verkennen ist. Die betreffende Angabe der Pharmacopoea germanica bedarf aber einer sehr eingehenden Correctur.

Bei dem im Handel vorkommenden Kreosot tritt bei Prüfung desselben auf seinen Siedepunkt durch vorgenommene Destillation, meistens die Erscheinung auf, dass die ersten Tropfen schon bei  $+170^{\circ}$  Cels. und noch niedriger überzugehen beginnen, und ein Nichtkenner dieses Körpers kann leicht auf den Irrthum kommen, selbst absolut reines Kreosot mit anderen Stoffen für gefälscht zu halten, wenn man nicht durch eine Reaction solch vorzeitigen Destillats mit Eisenchlorid oder Collodium belehrt würde, dass es nichts Anderes als Guajacol sein könne. Oft geht schon ein nicht unbedeutendes Quantum zwischen  $+190^{\circ}$  und  $+199^{\circ}$  Cels. über. Diese Erscheinung kann von zwei Momenten herrühren, und zwar: entweder besteht das zu prüfende Kreosot fast nur aus Guajacol, welches Dämpfe weit unter seinem Siedepunkte entwickelt, die sich zu Tropfen condensiren, noch bevor die eigentliche Destillation beginnt; oder aber, das Kreosot ist bei seiner Darstellung mit directem Dampf destillirt, und enthält dann noch eine geringe Quantität gebundenen Wassers, wovon man es nur durch mehrfache fractionirte Destillationen trennen kann, wobei aber stets eine Menge Kreosot mechanisch bei niedriger Temperatur übergerissen wird. Es ist eine bekannte Thatsache, dass man Kreosot mit Wasserzusatz bei der Temperatur des siedenden Wassers vollständig überdestilliren kann.

Das Kreosot darf, wenn es rein ist, in keinem Falle roth werden, wie die Pharmacopoea germanica angiebt, sondern darf in schmalen Gläsern nur mehr oder weniger gelb erscheinen, und höchstens die Färbung einer gesättigten Lösung von saurem chromsauren Kali annehmen. In letzterem Falle rührt die dunkle Färbung von zu scharf getriebener Destillation her, wobei die letzten Antheile des Destillats oft stark braungelb werden.

Die von Dr. Herm. Hager, vergl. *Commentar zur Pharmacopoea germanica* II. Bd. 1874. pag. 261 angegebene Prüfung des Kreosots mit gleicher Menge Collodiumlösung ist von mir geprüft und als richtig befunden, nur bemerke ich, dass man nach Eintreten einer etwaigen gelatinösen Mischung, diese mit einem Ueberschuss von Kreosot zu lösen versuchen muss; tritt klare Lösung ein, so ist keine Carbolsäure vorhanden. Reines Kreosot giebt nämlich mit sehr concentrirter Collodiumlösung auch eine gelatinöse Verbindung, die aber bei Zusatz von Kreosot im Ueberschuss klar löslich ist. Ist ein Zusatz von Carbolsäure zum Kreosot sehr gering, so setzt sich auf Mischung mit Collodium oft erst nach einigen Tagen ein gelatinöser Niederschlag ab.

Was die medicinischen Wirkungen des Guajacols, Kreosols und Homologen aus Buchenholztheer, — Jedes für sich — betrifft, so scheinen die Wirkungen auf den Organismus überall gleichartig zu sein, denn einzelne, gelegentlich wiederholte Versuche bei Brandwunden, Schnittwunden, Gurgelwässern, innerlich als wässrige Lösung oder in Form von Pillen eingenommen, ergaben gleiche Resultate.

Frisches Fleisch, je nach der Grösse,  $\frac{1}{4}$  bis 1 Stunde in gesättigtes Kreosotwasser gelegt, dann an der Luft getrocknet, schmeckt wie stark geräucherter Schinken.

Buchenholztheer-Kreosot, welches zwischen  $195^{\circ}\text{C.}$  und  $235^{\circ}\text{C.}$  siedet, eine weingelbe Farbe hat, die in Flaschen von weitem Durchmesser allenfalls hochgelb, wie eine Lösung von saurem chromsauren Kali, erscheinen darf, muss nachstehende Eigenschaften seiner Reinheit zeigen:

1) Es muss sich in der gleichen Menge gesättigter caustischer Natronhydrat-Lösung klar, gelb oder höchstens mit einer Färbung, die einer Lösung von saurem chromsauren Kali gleicht, lösen, dann aber auf Zusatz von der 10 bis 20fachen Menge destillirten Wasser sich nicht trüben.

Der geringste Kalkgehalt des Wassers trübt Kreosotlösung.

Eine Trübung rührt entweder von indifferenten Oelen oder vom Caerulignol her, welches letztere bei Verdünnung einer Lösung sich auch theilweise ausscheidet.

2) Es muss in wässriger Lösung mit wässriger Eisenchloridlösung eine vorübergehende blaue Färbung geben, die rasch ins Braune übergeht.

3) In wässriger Lösung mit Zinnchlorür einen weissen, im Ueberschuss löslichen Niederschlag geben.

4) Darf mit gleichen Theilen Glycerin von 1,250 spec. Gew. gemischt, sich nicht klar lösen, sondern muss nach Erwärmung der Mischung nur 50 Procent Glycerin aufgelöst erhalten, der Rest des Letzteren aber sich klar wieder abscheiden.

5) Darf mit der gleichen oder geringeren Menge Collodiumlösung gemischt, keine gelatinöse Verbindung, selbst nach längerem Stehen, geben, sondern muss aufgelöst bleiben.

6) Mit Ammoniac. triplex gemischt, erhält die Lösung nach 24 Stunden eine olivengrüne Färbung, nicht blau.

7) Baryhydratlösung darf in alkoholischer Kreosotlösung keinerlei Färbung, weder blaue, noch vorübergehend rothe geben.

8) 1 Thl. Kreosot ist in 30 Thle. siedenden Wassers löslich, allein beim Erkalten scheidet sich wieder soviel Kreosot aus, dass in 80 Thln. Wasser nur 1 Thl. Kreosot gelöst bleibt.

In Kohlensäure haltigem Wasser ist die Lösung von Kreosot noch geringer, daher gesättigtes Kreosotwasser beim Stehen an der Luft eine Ausscheidung von Kreosot erfährt, und die Lösung trübt.

In seinen Heilwirkungen äussert sich Kreosot auf den Organismus kräftiger als die Carbolsäure, ohne die ätzenden und oft giftigen Symptome zu zeigen.

Als vorzügliches Mittel hat Verfasser Kreosot bewährt gefunden:

1) Bei Frostbeulen,

- a) wenn keine offene Wunde vorhanden war, durch Bestreichen mit purem Kreosot, täglich einmal; meistens genügt schon ein zweimaliges Bestreichen;
- b) bei offenen Wunden, zuerst durch Compressen von mit gesättigtem Kreosotwasser getränkten Lappchen, bis die Ersteren geheilt waren, dann Bestreichen mit purem Kreosot;

2) in einer alkoholischen Lösung von 10 C. C. Kreosot in 90 C. C. Spiritus, gegen rheumatische und gichtische Schmerzen, durch Einreiben der betreffenden Körpertheile, täglich zweimal;

3) bei Halsschmerzen, Entzündung des Kehlkopfs, bei scorbutischen Affectionen des Gaumens, durch Gurgeln mit Kreosotwasser (1 Thl. Kreosot in 150 bis 200 Theilen destillirtem Wasser gelöst,

und Filtration der Lösung) nicht allein bei Kindern, sondern auch bei Erwachsenen.

Dieses Mittel wirkt kräftiger als Lösung von chlorsaurem Kali, und schadet es nicht, wenn Kinder davon verschlucken.

4) bei Brandwunden. Sind Theile des Körpers mit kochendem Wasser, heissem Fett, oder an heißen Gegenständen verbrüht oder verbrannt, ohne offene Wunden sofort im Gefolge zu haben, so kann man die verbrannten Stellen mit purem Kreosot zwei- bis dreimal einreiben, wodurch mitunter, aber nicht immer, ein momentan heftigerer Schmerz hervorgerufen wird, der aber rasch verschwindet, und wonach der durchs Verbrennen verursachte Schmerz abnimmt. Meistentheils wird die Blasenbildung ganz verhindert. Sollte jedoch trotzdem eine Blase entstehen, so sticht man dieselbe vorsichtig auf, drückt das Wasser heraus, und macht Umschläge von mit gesättigtem Kreosotwasser getränktem Leinen zweimal des Tages, bis Alles geheilt ist. Die Eiterung wird verhindert, oder, falls solche bereits im Entstehen ist, aufgehoben.

Bei offenen Wunden nimmt man nur Umschläge von mit gesättigtem Kreosotwasser getränktem Leinen; ein momentan hervorgerufener grösserer Schmerz, als die eigentliche Brandwunde äussert, verliert sich in wenigen Minuten, aber es mildert auch mehr und mehr die Schmerzen der Wunden.

5) Bei Gelegenheit eines Ruhranfalles leistete Kreosotwasser (1 Thl. Kreosot in 200 Thle. Wasser gelöst), täglich dreimal 1 Esslöffel voll eingenommen, und zwar 8 Tage lang, die besten Dienste, ohne irgend welche Beschwerden auf die Verdauung oder auf das Allgemeinbefinden zu zeigen.

Aus dem Vorhergehenden geht wohl zur Genüge hervor, dass reines Kreosot die giftige und gefährliche Substanz, wofür man es bisher gehalten hat und grösstentheils noch hält, nicht ist, und es wäre zu wünschen, dass die Apotheken ermächtigt würden, Kreosotwasser, alkoholische Kreosotlösung, ja in einzelnen dringlichen Fällen, pures Kreosot, ohne vorherige Genehmigung eines Arztes, frei abgeben zu können.

Verfasser ist überzeugt, dass eine grössere Anwendung von Kreosotwasser bei Epidemien irgend welcher Art, die überraschendsten Erfolge aufweisen würde.

## B. Monatsbericht.

---

**Auf ein zur Ermittlung des specifischen Gewichtes fester und flüssiger Körper** schon früher von Phipson angegebenen Verfahren macht G. Brügelmann neuerdings aufmerksam und empfiehlt dasselbe wegen seiner Einfachheit und Schnelligkeit in der Ausführung, besonders im Vergleich zu den zeitraubenden Manipulationen mit dem Pyknometer.

Zur Ausführung der Versuche bedarf man einer guten Tarirwaage (eine für Centigramme empfindliche Wage genügt auch für wissenschaftliche Zwecke vollkommen) und einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten, zweckmässig nicht unter 50 C.C. fassenden Bürette. Um nun das spec. Gewicht von flüssigen Körpern festzustellen, lässt man ein bestimmtes Volum davon aus der Bürette in ein tarirtcs Becherglas oder dergl. ausfliessen und bestimmt dessen Gewicht. Eine einfache Division der Grammmzahl durch die Zahl der Cubikcentimeter ergibt sofort das spec. Gewicht der untersuchten Flüssigkeit. Es ist ersichtlich, dass etwaige Ablesungsfehler um so bedeutungsloser sein werden, je grösser die zur Bestimmung benutzte Flüssigkeitsmenge ist und schon aus diesem Grunde soll man dieselbe nicht zu klein nehmen.

Bei der Untersuchung fester Körper dagegen werden diese zuerst gewogen und hierauf in die, eine geeignete Flüssigkeit enthaltende, vorher oberhalb des Flüssigkeitsspiegels durch Abwischen mit Filtrirpapier sorgfältig getrocknete Bürette gebracht; man liest die stattgefundene Volumenzunahme ab und hat nun wieder weiter nichts zu thun, als mit dieser in Cubikcentimetern ausgedrückten Zunahme in die Zahl der zur Bestimmung verwendeten Gramme des festen Körpers zu dividiren.

Es ist selbstverständlich, dass man eine Flüssigkeit wählen muss, welche einerseits ohne chemische Einwirkung auf die Substanz ist und anderseits dieselbe vollständig benutzt und durchdringt. Als sehr geeignet hierzu empfiehlt sich Benzol, Toluol, besonders aber Xylol, weil dasselbe wie Benzol und Toluol ein sehr geringes specifisches Gewicht hat, aber am langsamsten verdampft, so dass sich von dieser Seite am wenigsten ein Versuchs-



fehler einschleichen kann. Wie sonst bei den Bestimmungen des specifischen Gewichts müssen auch hier poröse oder überhaupt Hohlräume einschliessende Körper fein zerrieben werden und die betreffende Flüssigkeit muss dieselben vollständig benetzen und durchdringen. Hierzu ist nach des Verf. Versuchen ein Erhitzen zum Kochen, wie dies im Pyknometer geschieht, nicht nöthig; es genügt, das offene Ende der Bürette mit dem Daumen zu schliessen und dieselbe einige Male derart zu wenden, dass sich Substanz und Flüssigkeit vollkommen durch einander bewegen.

Verf. hat nach der beschriebenen Methode, so wie gleichzeitig mit Hilfe des Pyknometers von einer grösseren Reihe Substanzen die specifischen Gewichte bestimmt und Zahlen erhalten, die sehr gut übereinstimmen oder doch nur ganz geringe Abweichungen von einander zeigen. (*Zeitschr. f. anal. Chemie*, XXI, 178.) G. H.

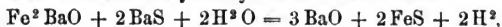
**Bestandtheile des Cigarrenrauchs.** — Im weiteren Verfolg seiner umfangreichen Arbeit: „Beiträge zur Chemie des Tabaks“ (vergl. Archiv, 1882, Märzheft) hat R. Kissling auch den Tabakrauch einer eingehenden Untersuchung unterworfen, jedoch ausschliesslich mit Cigarrenrauch experimentirt, da einmal diese Art des Tabakgenusses die verbreitetste ist und dann hierbei weit einfachere Verhältnisse obwalten als beim Rauchen aus der vielgestaltigen Pfeife.

Die Ergebnisse seiner Untersuchungen fasste der Verf. in folgenden Sätzen zusammen: Wie jeder Rauch besteht auch der Tabakrauch aus einer grossen Anzahl der verschiedenartigsten Stoffe; die unter diesen stark giftig wirkenden, welche im Tabakrauch nachgewiesen wurden, sind Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Cyanwasserstoff, die Pikolinbasen und das Nicotin. Der Gehalt des Rauches an den drei zuerst genannten Stoffen ist aber einerseits sehr gering, anderseits sind dieselben von sehr grosser Flüchtigkeit, so dass sie bei Beurtheilung der Wirkung des Tabakgenusses auf den Organismus ohne Berücksichtigung gelassen werden können. Auch die Pikolinbasen sind in relativ höchst geringer Menge im Tabakrauch enthalten und es muss sonach die Giftigkeit desselben so gut wie ausschliesslich seinem grossen Gehalte an Nicotin zugeschrieben werden.

Der Nicotingehalt des Tabakrauches wird im Wesentlichen nur von demjenigen des ihn erzeugenden Tabakes bedingt; doch hängt die relative Nicotinmenge, welche aus einer Cigarre in den Rauch übergeht, hauptsächlich von der Grösse des nicht verrauchten Cigarrenendes ab, da der Nicotingehalt des nicht verrauchten Theiles einer Cigarre zu der Grösse desselben in umgekehrtem Verhältniss steht, so dass also während des Rauchens eine fortwährende Aufspeicherung von Nicotin im noch unverrauchten Cigarrenende stattfindet. Der

beim Rauchen durch den Verbrennungsprocess zerstörte Theil des in einer Cigarre enthaltenen Nicotins ist relativ gering. (*Dingler's Journal. Band 244, Heft 3.*) G. H.

**Neue Darstellung von Baryumoxyd.** — Wenn nach L. J. Maumené in Lyon schwefelsaurer Baryt mit Eisenoxyd auf 1000 bis 1200° erhitzt wird, so entweichen schweflige Säure und Sauerstoff, während eine nach der Formel  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{BaO}$  zusammengesetzte Verbindung von Eisenoxyd und Baryumoxyd zurückbleibt, der jedoch das letztere durch Behandeln mit Wasser nicht direct entzogen werden kann. Man muss vielmehr die Verbindung bei Rothgluth durch Wasserstoff reduciren und das reducirte Gemisch von metallischem Eisen und Baryumoxyd mit Schwefelbaryum behandeln. Man erhält so Baryumoxyd und Schwefeleisen:



und hat jetzt nur nöthig, aus dem Gemenge das Baryumoxyd mit Wasser auszulaugen. (*Dingl. Journal. Band 244, Heft 3.*) G. H.

**Zum schnellen Nachweise von Blei in Weissblech** bringt man nach Fordos auf das zu untersuchende Blech mit einem Glasstabe einen Tropfen starker Salpetersäure, erwärmt einige Minuten auf der Spirituslampe zur Entfernung der überflüssigen Säure und betupft den entstandenen weissen Fleck (Zinn- und Bleioxyd) mit einer Jodkaliumlösung; es tritt, wenn Blei zugegen ist, Gelbfärbung (Jodblei) ein.

Arbeitet man nach dieser Methode jedoch nicht sehr vorsichtig, dauert insbesondere die Einwirkung der Salpetersäure zu lange, so tritt auch bei Abwesenheit von Blei eine Färbung, durch das rothe Jodzinn, auf. Saidemann empfiehlt deshalb, statt concentrirter Salpetersäure die verdünnte Säure anzuwenden; er biegt das zu untersuchende Blech zu einer Falte ein, bringt verdünnte Salpetersäure darauf, lässt einige Minuten stehen und prüft dann mit Jodkaliumlösung. Ein Irrthum soll nun nicht mehr möglich sein, weil die schwache Säure nur das Blei, nicht aber das Zinn löst. (*Pharm. Zeitschr. f. Russl. 1882. No. 14.*) G. H.

**Reinigung der Schwefelsäure durch Krystallisation.** — Tjaden-Moddermann hat gefunden, dass sich durch Krystallisation in der Kälte eine völlig reine Schwefelsäure herstellen lässt. Die mit Wasser verdünnte Säure wird bei Frostwetter in zu zweidrittel gefüllten Flaschen eine Nacht ins Freie gesetzt; die Krystalle werden in einem Centrifugal-Apparate, der so construirt ist, dass Krystalle und Mutterlauge nur mit Glas in Berührung kommen, von der Mutterlauge getrennt und, wenn nöthig, umkrystallisirt. Die Krystalle sind meistens schon bei der ersten Krystal-

lisation ganz frei von Blei, Arsen u. s. w.; um aber die letzten Spuren der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs zu entfernen, ist mehrmaliges Umkrystallisiren erforderlich. (*Zeitschr. f. anal. Chem.* XXI. 218.) G. H.

**Karlsbader Salz.** — Die Herstellung des sogenannten „Sprudelsalzes“ wurde bekanntlich in den letzten Jahren in Karlsbad höchst mangelhaft betrieben und es war das als solches in den Handel kommende Präparat im Wesentlichen nichts weiter als krystallisirtes Glaubersalz. Der deswegen oft und lebhaft angegriffene Karlsbader Magistrat musste sich endlich entschliessen, Erörterungen über ein verbessertes Herstellungsverfahren des Salzes anstellen zu lassen und es geschieht nun, genau den Angaben des Prof. Ludwig in Wien folgend, die Gewinnung des Quellsalzes durch Aufkochen des Sprudelwassers, Abfiltriren des dabei ausfallenden Sinters (Kieselsäure, Mangan, Eisen, Calcium und Magnesium), Eindampfen des Filtrates und Behandeln der gewonnenen wasserarmen Salzmasse mit dem Kohlensäuregas der Sprudelquellen bis zur Sättigung. Letzteres geschieht zu dem Zweck, die kohlensauren Salze wieder in Bicarbonate umzuwandeln. Das Quellsalz enthält demnach mit Ausnahme der oben bezeichneten sämmtliche in Wasser lösliche Bestandtheile des Sprudelwassers, und zwar in derselben Verbindungsart und in den gleichen quantitativen Verhältnissen, in denen sie im Sprudelwasser gelöst vorkommen. Die procentische Zusammensetzung des Salzes wird in folgender Weise angegeben:

Doppelt kohlensaures Natrium	35,95%	} 36,34 %
Lithium	0,39 -	
Schwefelsaures Natrium . . . . .	42,03 -	} 45,28 -
Kalium . . . . .	3,25 -	
Chlornatrium . . . . .	18,16 -	
Fluornatrium . . . . .	0,09 -	
Borsaures Natrium . . . . .	0,07 -	
Kieselsäureanhydrid . . . . .	0,03 -	
Eisenoxyd . . . . .	0,01 -	

Aus einem Liter Sprudelwasser werden etwa  $5\frac{1}{2}$  g. gewonnen; dasselbe besteht aus einem rein weissen, sehr feinen Pulver, welches sehr wenig Feuchtigkeit enthält und frei von Krystallwasser ist. (Das frühere Präparat stellt bekanntlich schön weisse Krystalle dar und bestand zu mehr als der Hälfte seines Gewichts aus Wasser). Es löst sich leicht in Wasser, die Lösung schmeckt schwach laugenhaft salzig; ein mässig gehäufter Theelöffel voll (etwa  $5\frac{1}{2}$  g.) in einem Liter warmen Wasser würde der Concentration des Karlsbader Sprudels gleichkommen.

Dr. Harnack in Strassburg (Berl. klin. Woch., 1882, No. 19), der das frühere Salz zum Oeffteren untersuchte und mit Anstoss

gab zur Aenderung in der Darstellungsweise, hat auch das neue Präparat auf seine Chloride, Sulfate und Bicarbonate geprüft (den übrigen Substanzen misst er keine erhebliche therapeutische Bedeutung bei) und folgende Zusammensetzung gefunden:

Doppelt kohlensaures Natrium	36,19 %
Chlornatrium . . . . .	17,24 -
Schwefelsaures Natrium . . .	46,09 -

Auf Grund dieser Analyse giebt er für das künstliche Salz folgende Vorschrift an:

Natrum sulf. sicc.	100 Th.
- bicarbonic.	80 -
- chlorat.	40 -
Misce.	

Für die Pharm. German. edit. II., dagegen ist als „Sal Carolin. factit.“ eine Mischung acceptirt worden aus:

Natr. sulfur. sicc.	44 Th.
- bicarbonic.	36 -
- chlorat.	18 -
Kali sulfuric.	2 -
M. f. pulv.	

6 g. dieses Pulvers in 1 Liter Wasser gelöst, geben ein dem Karlsbader Brunnen ähnliches Wasser. G. H.

**Infusum Ipecacuanhae siccum.** — Als eine höchst zweckmässige und nicht zu beanstandende Recepturerleichterung stellt sich das Infus. Ipecac. sicc. dar. Man bereitet es, indem 50 g. entsprechend zerkleinerter bester Ipecacuanhawurzel wiederholt mit Wasser infundirt werden; man lässt die gemischten Auszüge einen Tag absetzen, filtrirt, dampft in mässiger Wasserbadwärme und unter beständigem Umrühren schnell bis auf etwa 50 g. ein, setzt 75 g. Zuckerpulver hinzu, trocknet völlig ein und verreibt das trockene Pulver recht sorgfältig noch mit so viel Zucker, dass das Gesamtgewicht 100 g. beträgt. Gut trocken und noch warm wird das Pulver in Gläser gefüllt, worin es sich unbeschränkte Zeit unverändert erhält; wird nun z. B. ein Infusum aus 0,5 g. Rad. ipecacuanhae verschrieben, so wiegt man 1,0 g. des Pulvers ab und fügt dies einfach der Mixtur bei. (*Pharm. Centralh.*, 1882. No. 27.) G. H.

**Olfactorium antiecatarrhoicum.** — Hager hat sein bekanntes Olfactorium durch Zusatz von Terpenthinöl zu demselben zu einem „Desinfector“ bei diphtheritischen Krankheiten gemacht. Mit einem Gemisch aus Acid. carbol. pur. 10 Thle., Ol. Terebinth. 5 Thle., Spir. vini 20 Thle. und Liq. ammon. caust. 12 Thle. wird die in einem weithalsigen mit Glasstöpsel verschliessbaren Glase

befindliche Baumwolle oder Asbest angefeuchtet und so vorgerichtet als Riechfläschchen benutzt. Statt des Terpenthinöls kann man auch das besser riechende Eucalyptusöl verwenden. (*Pharm. Centralh.*, 1882. No. 26.) G. H.

**Pain-Expeller.** — Zu diesem sehr verbreiteten und seiner kräftigen Wirkung wegen auch in den Apotheken oft verlangten Geheimmittel aus der bekannten Richter'schen Fabrik giebt Dr. Gerhardts folgende Vorschrift:

Aus *Fruct. capsici pulver.* 200,0 werden durch Ausziehen mit starkem Weingeist in geeigneter Weise 600,0 Tinctur hergestellt, ferner werden

Sapon. domest. 22,5

in 100,0 Wasser gelöst.

Zu diesen gemischten Flüssigkeiten werden

Liqu. ammon. caust. 300,0

Camphor. 30,0

Ol. rorismar.

Ol. lavend.

Ol. thymi

Ol. caryophyllor. ana 10,0

Ol. cassiae cinn. 1,5

Tinct. sacch. tosti 5,0

zugefügt, resp. gelöst und filtrirt. (*Pharm. Centralh.*, 1882. No. 24.) G. H.

**Gelatiniren wässriger Pflanzenauszüge.** — Die hin und wieder eintretende und für die betreffenden Apotheken immer zu Unannehmlichkeiten führende Erscheinung des Gelatinirens wässriger Pflanzenauszüge, z. B. eines Infusum Digitalis mit einem Zuckersaft, wurden für A. Peltz Veranlassung, eine ganze Reihe Versuche mit verschiedenen Vegetabilien und unter den verschiedensten Verhältnissen anzustellen, um der Ursache des Dick- und Schleimigwerdens auf die Spur zu kommen. Ganz entgegen der gewöhnlichen Annahme, dass Pectinstoffe durch Zusammentreffen mit Zucker und Wasser die Ursache des Gelatinirens seien, glaubt Peltz dieselbe einzig und allein auf die Dauer der Infusionszeit zurückführen zu müssen. Während bei  $\frac{1}{4}$ stündiger Infusion des Infusum aus Fol. Digital., Rad. Ipecac., Rad. Graminis, Fol. Trifolii u. s. w. mit Zucker flüssig blieb, gelatinirte dasselbe vollständig bei einstündiger Infusion. Man soll deshalb die Einwirkung des heissen Wassers auf das Vegetabil niemals länger als auf 15 Minuten ausdehnen.

Die Pectinstoffe, schliesst der Verf. seine Mittheilung, sprechen schon aus dem Grunde nicht für das Gelatiniren, als die gelatinirten Mischungen auf Zusatz von Alkohol nichts ausscheiden, son-

dern sich ungestört in allen Verhältnissen damit mischen lassen; „es dürfte vielmehr die Behauptung von Nägeli am Platze sein, dass Spaltpilze die Umwandlung des Zuckers in einen gummiähnlichen Schleim hervorzurufen im Stande sind, was durch ein Zusammentreffen günstiger Verhältnisse noch besonders gefördert wird.“ (*Pharm. Zeitschr. f. Russl.*, 1882. No. 20.) G. H.

**Prüfung der *Tabera Jalapae*.** — Die Jalapenknollen werden häufig in der Weise betrügerisch entwerthet, dass man dieselben mit feinen Einschnitten versieht und in absolutem Weingeist einige Tage liegen lässt; die aus dem Weingeist herausgenommene und wieder getrocknete Knolle bietet äusserlich ein ganz unverdächtiges Aussehen, obgleich sie dann kaum noch 3 Procent Harz enthält.

Nach Hager entdeckt man diese Fälschung am sichersten, indem man das specifische Gewicht der Knollen bestimmt, dasselbe darf nämlich nicht unter 1,140 bis 1,142 liegen. Man bereitet sich zur Ermittlung desselben eine Salzlösung aus 200 g. trockenem Kochsalz und 1055 g. Wasser und bringt in diese Lösung bei 15° C. unter Agitiren eine Parthie der zu untersuchenden Knollen; diejenigen Knollen, die nicht in der Flüssigkeit untersinken, sondern schwimmend auf der Oberfläche verbleiben, sind als minderwerthig anzusehen. Die Knollen werden nach vorgenommener Probe auf ein Sieb gegeben, mit Wasser abgespült und mit einem leinenen Tuche abgetrocknet. (*Pharm. Centralh.*, 1882. No. 27.) G. H.

**Ein neues Tropfglas.** — Ein ganz einfaches, aber sehr brauchbares und bequemes Tropfglas kommt neuerdings in den Handel. Dasselbe ist ein gewöhnliches, nach Belieben grosses, mit eingeriebenem Glasstöpsel versehenes Arzneiflacon, dessen Halsrand auf der einen Seite zu einem Ausguss (Tropfschnabel) ausgezogen ist. Auf der diesem Ausguss entgegengesetzten Seite des Flaschenhalses ist ein kleines Luftloch angebracht. Der Glasstöpsel hat in seiner unteren Hälfte zwei Schnittrinnen und wenn nun das Glas zum Tropfen benutzt werden soll, wird der Stöpsel so gedreht, dass diese Rinnen nach dem erwähnten Ausgusse, beziehentlich nach dem im Glashalse befindlichen Luftloche hin zu stehen kommen. Es kann nunmehr Luft ein- und Flüssigkeit tropfenweise austreten; durch Umdrehung des Stöpsels in die entgegengesetzte Stellung schliesst man das Glas wieder. — Sicherlich werden sich diese neuen Tropfgläser in Receptur und Handverkauf bald einführen. G. H.

**Ein Wasserbad mit constantem Niveau** kann man sich nach Fr. Schimmel ganz einfach in der Weise herrichten, dass

man eine am Boden seitlich tubulirte, mit Wasser gefüllte und durch einen Kork oben fest verschlossene Flasche etwas erhöht neben dem Wasserbade aufstellt und mit diesem durch eine einmal gebogene Glasröhre verbindet, deren einer, der horizontale, Schenkel in den seitlichen Tubus der Flasche eingefügt ist, während der andere, der abwärts gekehrte Theil in das Wasserbadgefäß eintaucht. An derjenigen Stelle des eintauchenden Schenkels, die mit dem gewünschten Niveau auf gleicher Höhe liegt, hat das Glasrohr ein rundes Loch, welches grade so weit ist wie der Durchmesser des Rohrs. Sinkt nun durch Wasserverdampfung das Niveau im Wasserbade, so wird durch das genannte Loch Luft in die Vorrathsflasche eintreten und in Folge dessen so viel Wasser aus derselben ausfließen, bis durch Steigerung des Niveaus das Loch wieder geschlossen wird. Der Zufluss des Wassers geschieht in solch geringen Zwischenräumen, dass bei üblicher Flammengrösse das Wasser im Bade nicht aus dem Kochen kommt. (*Dingler's Journal. Band 244. Heft 2.*) G. H.

**Löschpapier**, mit welchem man einen frisch entstandenen Tintenleck nicht nur absaugen, sondern gleichzeitig zum Verschwinden bringen kann, fertigt man in der Weise an, dass man dickes Löschpapier oder Löschcarton durch eine concentrirte Lösung von Oxalsäure zieht und dann rasch trocknen lässt. Mit so zubereitetem Papier ist man im Stande, einen Tintenleck durch einfaches festes Ueberdecken desselben verschwinden zu machen. (*Pol. Notizbl., 1882. No. 9.*) G. H.

**Chinolin.** — Da die vollständige Identität des aus Cinchonin dargestellten Chinolins mit der gleichnamigen aus Steinkohlentheer gewonnenen Base von mancher Seite noch angezweifelt zu werden scheint, so stellten Hoogewerff und Van Dorp eine Reihe vergleichender, zur Aufhellung dieser Frage geeigneter Versuche an. Dieselben erstreckten sich auf Herstellung von Dicarboxypyridinsäure oder Chinoleinsäure durch Oxydation der betreffenden Chinoline mit Kaliumpermanganat, auf genaue Vergleichung einer Reihe physikalischer und chemischer Eigenschaften, auf Darstellung der beiden Chloroplatinate, Dichromate, Pikrate und der Verbindungen mit Silbernitrat. Wenn nämlich die Base in heissem Wasser vertheilt und dann eine verdünnte neutrale Lösung von Silbernitrat zugesetzt wird, so scheiden sich beim Erkalten weisse und nur in geringem Maasse lichtempfindliche Nadeln aus, welche im Wasserbade schmelzen und nach dem Trocknen über Schwefelsäure analysirt sich nach der Formel  $(C^9H^7N)^2AgNO^3$  zusammengesetzt zeigen. (Unwillkürlich erinnert man sich bei dieser Mittheilung an die jüngst im Archiv von anderer Seite veröffentlichte Beobachtung, dass verdünnte Lösungen von salzsaurem Chinin durch

stark verdünnte Silbernitratlösung anfänglich nicht gefällt werden.) Die Verfasser resümiren ihre Meinung dahin, dass Steinkohlentheorchinolin mit Cinchoninchinolin vollkommen identisch sei, wenn es ihnen auch noch nicht gelungen ist, aus ersterem das Cyanin herzustellen. (*Receuil des travaux chimiques des Pays-Bas, Leyden*).  
Dr. V.

**Gesetzmässigkeiten in der Aenderung des Drehungsvermögens der Alkaloïde unter dem Einflusse von Säuren.** — Aus einer Reihe von Untersuchungen, welche A. C. Oudemans in der durch die Ueberschrift bezeichneten Richtung mit den zweisäurigen Basen Chinin, Chinidin, Cinchonin und Cinchonidin, sowie mit den einsäurigen Basen Chinamin und Conchinamin angestellt hat, glaubte derselbe die Existenz gewisser allgemein gültiger Gesetzmässigkeiten entnehmen zu dürfen. Hiernach ist das spezifische Drehungsvermögen der Salze einsäuriger Alkaloïde unabhängig von dem chemischen Charakter der Säure und daher bei allen Salzen des betreffenden Alkaloïds gleich. Dagegen bei den zweisäurigen Basen, welche zwei Reihen von Salzen bilden, zeigt jede dieser Reihen ein besonderes Drehungsvermögen und zwar ist dasselbe kleiner bei den basischen und grösser bei den neutralen Salzen. Endlich scheint innerhalb jeder einzelner dieser beiden Reihen das Drehungsvermögen für alle Salze der nämlichen Basis das gleiche und auch hier unabhängig von der Art der Säure zu sein. (*Receuil des travaux chimiques des Pays-Bas*).  
Dr. V.

**Conservirung von Gegenständen aus vulkanisirtem Gummi.** — Nach Walther Hempel schützt man Gummistopfen, Schläuche etc., welche ihre volle Elasticität noch haben, vor dem Verderben, indem man sie in Exicatoren oder grossen Glasbüchsen aufbewahrt, in denen sich ein offenes Gefäss mit Petroleum befindet. Belichtung ist thunlichst zu vermeiden.

Alte hart gewordene Gegenstände werden in kürzester Frist wieder weich, wenn man sie in einem Gefäss mit Schwefelkohlenstoffdampf zusammenbringt. Auf die Dauer ist jedoch die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffdampfes zu stark; es muss deshalb das auf diese Weise erweichte Gummi später ebenfalls in Petroleumdampf gebracht werden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 914.*)  
C. J.

**Verhalten des Tellurs zu Schwefelsäureanhydrid und zu Schwefelsäurehydraten.** — Trägt man nach R. Weber fein gepulvertes, völlig trocknes Tellur in kleinen Mengen in absolut reines  $\text{SO}_3$  ein, so nimmt das Tellurpulver alsbald eine rothe Farbe an und verwandelt sich in eine zähe Masse. Hierbei ist mit Rücksicht der geeignete Temperaturgrad,  $30 - 35^\circ$ , einzuhalten.



Bei zu niederer Temperatur reagirt das Tellur nur langsam auf das Anhydrid, welches dann auch leicht erstarrt, und bei zu starkem Erwärmen erfolgt leicht eine Zersetzung unter Entwicklung von  $\text{SO}^2$ .

Nachdem überschüssiges  $\text{SO}^3$  abgegossen, der Rest durch Abtropfen möglichst beseitigt ist, verdunstet man das im oberen Theile der Röhre an der Glaswand haftende  $\text{SO}^3$  vorsichtig und kühlt dann den unteren Theil der Röhre ab, wodurch der rothe Körper fester wird, so dass er sich herausheben lässt. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $\text{TeSO}^3$ .

Verfasser erhielt schon früher bei der Einwirkung von Schwefel und Selen auf durchaus reines, von Hydrat freies Schwefelsäureanhydrid die Verbindungen  $\text{S}^2\text{O}^3$  und  $\text{SSeO}^3$ , denen sich nun  $\text{TeSO}^3$  anschliesst.

Eine überraschende Eigenschaft ist die prachtvolle Färbung dieser Körper resp. ihrer Lösungen in anhydridreicher Schwefelsäure. Die Schwefelverbindung hat eine tiefe, gesättigte Lasurfarbe und wirkt auf jene Schwefelsäure sehr stark tingirend. Die im isolirten Zustande weniger intensiv gefärbte Selenverbindung ertheilt der Schwefelsäure, worin sie leicht sich löst, eine sehr schöne smaragdgrüne Farbe, und einen prachtvoll amethystrothen Ton zeigt die Schwefelsäure, in welcher die Tellurverbindung aufgelöst ist. (*Journ. pract. Chem.* 25, 218.) C. J.

**Das Verhalten des Jods zu Schwefelsäureanhydrid und zu den Schwefelsäurehydraten** studirte R. Weber. Sorgfältig getrocknetes Jod wurde in reines flüssiges  $\text{SO}^3$  gebracht, welches in dem einen Schenkel einer knieförmig gebogenen Glasröhre enthalten war. Zu dem Ende wurde der zweite Schenkel unten geöffnet und nach dem Einschütten des Jods wieder zugeschmolzen. Das Anhydrid muss dem Jod gegenüber vorwalten.

Letzteres wird unter gelinder Wärmeentwicklung aufgenommen. Es entsteht ein dunkelbraun gefärbtes, dickflüssiges Liquidum, welches unter dem ungebundenen, völlig farblos bleibenden Anhydrid zu Boden sinkt und auch durch Schütteln mit letzterem nicht zu mischen ist. Es lässt sich durch Abgiessen trennen und stellt eine Verbindung von 1 Mol. Jod mit 6 Mol.  $\text{SO}^3$  dar. Ist das Anhydrid im geringen Grade hydrathaltig, so erscheint es blau gefärbt; ist der Hydratgehalt grösser, so findet keine Ausscheidung statt, das Gemisch ist dann blau oder grün.

Jod und Anhydrid vereinigen sich noch in 2 anderen Verhältnissen und behält sich Verfasser weitere Mittheilungen vor. (*Journ. pract. Chem.* 25, 224.) C. J.

**Basisch-essigsaur. Magnesium.** — Nach W. Kubel wird das neutrale Magnesiumacetat beim Erwärmen seiner wäs-

serigen Lösung mit überschüssiger Magnesia eben so in ein basisches Salz umgewandelt, wie unter gleichen Umständen das Bleiacetat.

Wenn man eine wässrige Lösung von Magnesiumacetat mit gebrannter Magnesia erwärmt, so wird letztere alsbald in  $Mg(OH)^2$  umgewandelt. Von diesem lösen sich nach einiger Zeit erhebliche Mengen auf, während die Flüssigkeit eine starke alkalische Reaction annimmt. Die Lösung zeichnet sich im hohen Grade durch antiseptische, desinficirende und zumal desodorisirende Eigenschaften aus. Eiweiss, Fleisch u. s. w. halten sich darin lange unverändert; der übliche Geruch des Fusschweisses etc. wird dadurch sofort, zerstört. Eine durch ungelöstes  $Mg(OH)^2$  getrübe, dickliche Lösung von basischem Magnesiumacetat wird zur Zeit unter dem Namen Sinodor in den Handel gebracht. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 684.*) C. J.

**Uran.** — Das geschmolzene Uran besitzt nach C. Zimmermann einen silberähnlichen Metallglanz, lässt sich etwas hämmern, jedoch nicht zu dünnen Platten ausschlagen; es besitzt eine bedeutende Härte, ist aber weicher als Stahl, durch welchen es geritzt wird. Heftiger Schlag auf das Metall mittelst eines Hammers ruft Funken hervor. Die glänzende Oberfläche des Urans bedeckt sich nach längerem Liegen an der Luft mit einem stahlblauen Häutchen, welches später schwarz wird und vermuthlich aus Uranoxydoxydul besteht.

Auf einem Platinblech gelinde erhitzt, verbrennt es unter lebhaftem Funkensprühen, indem sich eine voluminöse Hülle von Uranoxydoxydul bildet, welche die inneren Metallschichten vor Verbrennung und Oxydation schützt.

Das durch Reduction des Uranchlorids erhaltene pulverförmige Uran hat eine grauschwarze Farbe und verbrennt an der Luft oder im Sauerstoff erhitzt, mit grossem Glanze zu Uranoxydoxydul  $Ur^3O^4$ . Während geschmolzenes Uran auch in der Wärme von  $HNO^3$  nur sehr langsam angegriffen wird, verwandelt sich das pulverförmige in der Wärme unter Entwicklung von NO rasch in Uranyl nitrat.

Aus Lösungen von Mercuri-, Silbernitrat, Cuprisulfat, Stanno-, Platini- und Aurichlorid scheidet das Uran rasch, zum Theil schon in der Kälte das betreffende Metall ab.

Das spec. Gew. fand Zimmermann zu 18,685. Durch die Bestimmung der spec. Wärme des Urans ergibt sich als Atomgewicht desselben 240, wodurch die theoretischen Gründe, welche Mendeleeff schon vor 11 Jahren veranlassten, das damals angenommene Atomgewicht 120 zu verdoppeln, durch das Experiment bestätigt wurden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 847.*) C. J.

**Zur Kenntniss des Saccharins** theilt H. Kiliani mit, dass sich dasselbe in seinem Verhalten zu Silberoxyd — 3 g. Saccharin wurden mit 100 C.C.  $H^2O$  und 20 g. Silberoxyd 14 Stunden im Wasserbade auf  $50^{\circ}$  erwärmt — wesentlich von Dextrose und Levulose unterscheidet. Diese liefern bei solcher Oxydation neben Kohlensäure, Oxalsäure und Spuren von Ameisensäure nur Glycolsäure, während aus dem Saccharin neben dieser Säure noch Essigsäure entsteht.

Kiliani folgert hieraus, dass das Saccharin eine Methylgruppe enthält, um so mehr, als auch bei der Oxydation desselben mit Chamäleon nicht bloß  $CO^2$  und  $H^2O$ , wie Peligot angiebt, sondern ebenfalls Essigsäure gebildet wird. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 701.) C. J.

**Zur Milchsäuredarstellung** theilt H. Kiliani weiter mit, dass das beste Rohmaterial Invertzucker ist und dass statt KOH ausschliesslich NaOH zu verwenden ist. Letzteres ist billiger und ausserdem bindet das beim Neutralisiren entstehende  $Na^2SO^4$  den grössten Theil des in der Reactionsmischung enthaltenen Wassers als Krystallwasser. Kiliani giebt folgende, als beste erprobte Vorschrift. (Vergl. Arch. Pharm. 220, 302.)

500 g. Rohrzucker werden mit 250 g.  $H^2O$  und 10 C.C. einer Schwefelsäure (3 Theile  $H^2SO^4$  mit 4 Thln.  $H^2O$ ) in einer Stöpselflasche von ca. 2 l. Inhalt 3 Stunden auf  $50^{\circ}$  erwärmt. Zu der so erhaltenen Invertzuckerlösung werden nach dem Erkalten 400 C.C. Natronlauge (1 NaHO : 1  $H^2O$ ) in Portionen von je 50 C.C. gegeben.

Schliesslich erwärmt man die Mischung auf  $60-70^{\circ}$ , bis Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt wird. In die erkaltete Mischung trägt man dann die berechnete Menge  $H^2SO^4$  (wie oben verdünnt) ein.

Nach geschehener Abkühlung auf die Zimmertemperatur wirft man einen Glaubersalzkrystall in die Flüssigkeit und taucht die Flasche in kaltes Wasser, bis sich an der Wand eine dünne Salzkruste gebildet hat, welche durch rascher Umschütteln loszulösen ist. Abkühlung und Umschütteln werden fortgesetzt, bis eine weitere Krustenbildung nicht mehr stattfindet; man lässt dann 12 bis 24 Stunden ruhig stehen, dann erscheint der Inhalt der Flasche als ein von rother Flüssigkeit durchtränkter Salzkuchen. Derselbe wird mit 93 % Alkohol ausgezogen und aus der alkoholischen Lösung mittelst Zinkcarbonat die Milchsäure gewonnen. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 699.) C. J.

**Analyse des Oberbrunnens zu Salzbrunn.** — Auf Ersuchen der Fürstlich von Pless'schen Brunnen-Inspection hat Prof. Fresenius eine umfassende Untersuchung des Oberbrunnens

vorgenommen. Die Temperatur des Wassers betrug bei 14° Luftwärme 8,5°. Das specifische Gewicht ergab sich bei 22,5° zu 1,00367.

Das Wasser enthielt in 1000 g.:

Kohlensaures Natron . . . . .	1,521213
- Lithion . . . . .	0,008180
Schwefelsaures Natron . . . . .	0,459389
- Kali . . . . .	0,052829
Chlornatrium . . . . .	0,176658
Kohlensauren Kalk . . . . .	0,304345
- Strontian . . . . .	0,003405
Kohlensaure Magnesia . . . . .	0,311065
Kohlensaures Eisenoxydul . . . . .	0,004137
Thonerde, Phosphorsäure, Jod, Brom,	
Kieselsäure . . . . .	0,030750
	<hr/>
	2,871971
Kohlensäure, halb gebundene . . . .	0,935715
- völlig freie . . . . .	1,876571.

Der Oberbrunnen zu Salzbrunn ist demnach ein alkalischer Säuerling von ganz eigenthümlichen Charakter. Er zeichnet sich aus durch einen erheblichen Gehalt an Natriumbicarbonat, Lithiumbicarbonat und freier  $\text{CO}^2$  und durch einen relativ hohen Gehalt an doppelt kohlensauren alkalischen Erden und an schwefelsauren Alkalien, insbesondere an schwefelsaurem Natron. Sein Gehalt an Chlornatrium und an doppelt kohlensaurem Eisenoxydul ist dagegen verhältnissmässig gering. (*Journ. pract. Chem.* 25, 310.)

C. J.

**Die Homologen des Phosphenylehlorids** studirten A. Michaelis und Cl. Paneck.

I. Tolylphosphorverbindungen. Durch Erhitzen von Toluol, Phosphorchlorür und Chloraluminium wurde Tolylphosphorchlorür erhalten, und zwar die Ortho- und die Paraverbindung.

(1) (4)  
Das Paratolylphosphorchlorür  $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{PCl}^2$  ist eine farblose Krystallmasse, die bei 25° schmilzt und bei 245° unzersetzt siedet.

(1)  
Das Orthotolylphosphorchlorür  $\text{C}^6\text{H}^4 \begin{smallmatrix} \text{CH}^3 \\ \diagup \\ \text{PCl}^2 \end{smallmatrix}$  (2) ist eine farblose Flüssigkeit, die selbst beim Abkühlen auf  $-20^\circ$  nicht erstarrt und bei 244° constant siedet.

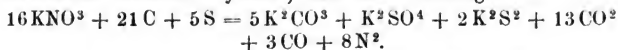
Leitet man über diese beiden Verbindungen Chlor, so addiren dieselben dieses gleich dem Phosphorchlorür und dem Phosphenylchlorid, und es entstehen die entsprechenden Tolylphosphortetrachloride  $\text{C}^7\text{H}^7\text{PCl}^4$ .

Die Paratolylphosphinige Säure  $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{PO}^2\text{H}^2$  wird leicht durch Zersetzung des Paratolylphosphorchlorürs mit Wasser erhalten und entspricht der phosphorigen Säure. Eine Reihe von Salzen dieser Säure stellten die Verfasser auch dar. Die Paratolylphosphinsäure  $\text{CH}^3\text{C}^6\text{H}^4\text{PO}(\text{OH})^2$  entsteht aus dem entsprechenden Tetrachlorid durch Eintragen desselben in kaltes Wasser. Auch von dieser Säure wurde eine Anzahl von Salzen dargestellt.

II. Xylylphosphorverbindungen. Xylylphosphorchlorür  $\text{C}^8\text{H}^9\text{PCl}^2$  wird auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Tolylphosphorchlorür. Dies addirt gleichfalls Chlor und geht in Tolylphosphortetrachlorid über. Die beiden Chlorverbindungen sind leicht durch Behandlung mit Wasser in xylylphosphinige Säure  $\text{C}^8\text{H}^9\text{PO}^2\text{H}^2$  und in Xylylphosphinsäure  $\text{C}^8\text{H}^9\text{PO}(\text{OH})^2$  überzuführen. (*Liebig's Ann. Chem.* 212, 203.) C. J.

**Chemische Theorie des Schiesspulvers.** — Einer sehr ausgedehnten Arbeit von H. Debus über vorstehendes Thema entnehmen wir folgende Resultate:

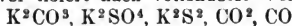
1) Die mittlere Zusammensetzung der Pulver der berühmten Firma Waltham Abbey lässt sich durch die Symbole:  $16\text{KNO}^3 + 21,18\text{C} + 6,63\text{S}$  darstellen und ein so zusammengesetztes Pulver verbrennt im Nobel-Abel'schen Apparat (hermetisch verschlossener stählerner Cylinder) nach der Gleichung:



Der Rest des Schwefels verbindet sich theilweise mit Wasserstoff der Kohle, theilweise mit dem Eisen des Apparats.

2) Die üblichen Jagd- und Militärpulver enthalten auf 16 Mol.  $\text{KNO}^3$  13—22 At. C und 6—8,4 At. S.

3) Ein aus Salpeter, reinem Kohlenstoff und Schwefel zusammengesetztes Pulver liefert nach vollendeter Verbrennung



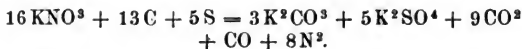
und N als Verbrennungsproducte.

4) Die Pulververbrennung besteht aus zwei verschiedenen, nach einander stattfindenden Processen:

a) einem Oxydationsprocess, während dessen  $\text{K}^2\text{SO}^4$ ,  $\text{K}^2\text{CO}^3$ ,  $\text{CO}^2$ , N und ein Theil CO, aber kein  $\text{K}^2\text{S}^2$  gebildet werden;

b) einem Reductionsprocess, während dessen freier gebliebener Kohlenstoff reducirend auf das im ersten Stadium der Verbrennung gebildete  $\text{K}^2\text{SO}^4$  und freier Schwefel zersetzend auf  $\text{K}^2\text{CO}^3$  einwirkt.  $\text{K}^2\text{S}^2$  wird während dieses zweiten Aktes der Verbrennung gebildet.

5) Das erste Stadium der Verbrennung, die eigentliche Explosion des Pulvers erfolgt selbst bei Schiesspulvern von sehr verschiedener Zusammensetzung nach der Gleichung:



6) Erfolgt die Verbrennung nach dieser Gleichung, also ohne die Bildung von  $\text{K}^2\text{S}^2$ , so ist die Wärmeentwicklung die möglichst grösste.

7) Die gebräuchlichen Pulversorten enthalten aber mehr Kohlenstoff und Schwefel als obige Gleichung verlangt. Dieser Mehrbetrag bleibt am Ende des ersten Aktes der Verbrennung übrig. Der Kohlenstoff wirkt nun auf das  $\text{K}^2\text{SO}^4$  nach der Gleichung:

$4\text{K}^2\text{SO}^4 + 7\text{C} = 2\text{K}^2\text{CO}^3 + 2\text{K}^2\text{S}^2 + 5\text{CO}^2$ , der Schwefel nach:  $4\text{K}^2\text{CO}^3 + 7\text{S} = \text{K}^2\text{SO}^4 + 3\text{K}^2\text{S}^2 + 4\text{CO}^2$ ; und beide vereinigt bilden das zweite Stadium der Pulververbrennung. Hierbei wird keine Wärme entwickelt, sondern verbraucht. Diese Reactionen verlaufen verhältnissmässig langsam, so dass sie in der Praxis wohl selten zum Abschluss kommen.

8) Der Aufgabe, ein Pulver herzustellen, welches bei möglichst kleinem Kohlenstoff- und Schwefelgehalt mit nahe der grössten Leistungsfähigkeit (stärkste Gasentwicklung) ausgerüstet ist, würde die Mischung  $16\text{KNO}^3 + 22\text{C} + 8\text{S}$  genügen. Die Militärpulver der meisten Nationen enthalten:  $16\text{KNO}^3 + 21,2\text{C} + 6,6\text{S}$ , also Verhältnisse, die den theoretischen sehr nahe liegen. (*Liebig's Ann. Chem.* 213, 15.) C. J.

**Anwendung von Kochsalz beim Drahtziehen.** — Bringt man nach H. Morgan einen Eisen- oder Stahlstab in eine heisse Lösung von Kochsalz, so findet man denselben mit einer unregelmässigen Schicht von Salzkristallen bedeckt. Dieselben hängen so fest, dass sie selbst beim Durchziehen durch die Löcher eines Drahtzuges nicht abgestreift werden, wodurch der Industrie ein willkommenes Mittel geboten ist, hartes Eisen resp. Stahl beim Drahtziehen in geeigneter Weise schlupfrig zu machen. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 6, 336.) C. J.

**Valenz des Schwefels.** — M. Demarçay nimmt normale und anormale Verbindungen an; in den ersteren hat ein Element den höchsten Sättigungswerth. Für den Schwefel kommt der Verf. zu folgenden Schlüssen:

1) Die Werthigkeit des Schwefels ist in seinen normalen Verbindungen gleich 4.

2) Von einer gewissen Temperatur an aufwärts kommen Verbindungen mit zweiwerthigem Schwefel vor; diese sollen sich bei Temperaturerniedrigung entweder durch Polymerisation oder durch Aufnahme neuer Elemente in normale Verbindungen umwandeln. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 6, 265.) C. J.

**Zulässigkeit gegypster Weine.** — M. Nencki war in Gemeinschaft mit zwei anderen Professoren, den Herren Lichtheim und Luchsinger, von der Schweizer Regierung mit der Beantwortung folgender Fragen beauftragt:

1) Sind Weine, welche über 2 g. Kaliumsulfat im Liter enthalten, bei längerem oder kürzerem Gebrauche als der Gesundheit nachtheilig zu betrachten?

2) Ist es überhaupt angezeigt, bei Aufstellung neuer gesetzlicher Vorschriften einen Maximalgehalt an  $K^2SO^4$  per Liter Wein festzusetzen und event. welchen?

3) Ist die Einwirkung des Genusses platrirter Weissweine (Marsala, Palermo u. a.) auf den Organismus eine verschiedene, vielleicht intensivere, von derjenigen, welche platrirte Rothweine verursachen?

Das Gutachten der Commission war folgendes:

1) Die Gesundheitsschädlichkeit gegypster Weine, welche auch mehr als 2 g. im Liter enthalten, ist bis jetzt durch zweifellose Thatsachen nicht erwiesen. Dagegen steht es fest, dass bei Genuss stark gegypster Weine einzelne Inconvenienzen beobachtet sind und dass bei fortgesetztem Gebrauche stark gegypster Weine ein Schaden für die Gesundheit entstehen kann.

2) Aus diesen Gründen halten wir es für ungerechtfertigt, den Verkauf gegypster Weine ohne jede Beschränkung zuzulassen. Das absolute Maass der Zulässigkeit wird bei jedem Mangel an positiven Erfahrungen einigermassen willkürlich gegriffen werden müssen.

Die Beantwortung der dritten Frage musste die Commission wegen Mangels an thatsächlichem Material ablehnen.

Die Commission schlägt bei der Abfassung gesetzlicher Bestimmungen folgende Formulirung vor:

„Die Klärung mittelst Gyps (Platiren) darf dem Weine pro Liter im Maximum einen Gehalt an schwefelsauren Salzen zuführen, der 2 g.  $K^2SO^4$  entspricht, doch ist jedermann, der Naturwein gekauft oder bestellt hat, befugt denselben zurückzuweisen, wenn er mehr als 0,6 g.  $K^2SO^4$  im Liter enthält.“ (*Journ. pract. Chem.* 25, 284.) C. J.

**Basisches Kupfersulfat.** — Wird eine kalt gesättigte, wässrige Lösung von Kupfervitriol unter Verschluss auf höhere Temperatur erhitzt, so entsteht nicht, wie erwartet wurde, wasserfreier Vitriol, es tritt also keine Entfärbung der Lösung ein, sondern diese setzt ein grünes, krystallisirtes Salz ab. Um dies zu bereiten, muss man nach A. Steinmann die Kupferlösung circa 30 Minuten lang auf  $240 - 250^\circ$  erhitzen. Das ausgeschiedene Salz bildete Krusten von lebhaft grüner Farbe und hatte die

Zusammensetzung:  $6\text{CuO} + 2\text{SO}^3 + 3\text{H}^2\text{O}$ ; es ist in Wasser unlöslich. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1411.*) C. J.

**Künstliches Piperin** stellte L. Rügheimer dar durch Einwirkung von in Benzol gelöstem Piperidin auf gleichfalls in Benzol gelöstes Piperinsäurechlorid. Das Piperin  $\text{C}^{17}\text{H}^{19}\text{NO}^3$  krystallisirte in gut ausgebildeten Krystallen, die bei  $125-127^\circ$  schmolzen. Das natürliche Piperin zeigte einen Schmelzpunkt von  $128-129^\circ$ . Beide, das künstliche wie das natürliche Piperin, erstarren nach dem Erkalten nicht wieder krystallinisch und sind in Benzol und in Alkohol leicht löslich. Verfasser hält dieselben für identisch. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1390.*) C. J.

**Reactionen des Aethylenbromids.** — Aethylenbromid und Silbersulfat wirken nach F. Beilstein und E. Wiegand bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf einander ein. Verdünnt man aber das Gemisch mit Benzol und erwärmt im Wasserbade, so erfolgt rasch eine Umsetzung; das Product derselben ist Bromäthylsulfat  $(\text{CH}^2\text{Br}, \text{CH}^2\text{O})^2\text{SO}^2$ , ein schweres, in Wasser unlösliches Oel von schwarzer Farbe. Beim Kochen mit Wasser zerfällt das Oel unter Bildung von Bromäthylschwefelsäure  $(\text{C}^2\text{H}^4\text{Br})\text{HSO}^4$  und zuletzt in Schwefelsäure, Bromwasserstoffsäure und Glykol.

Erhitzt man das Gemenge von  $\text{C}^2\text{H}^4\text{Br}^2$  und  $\text{Ag}^2\text{SO}^4$  mit Wasser auf dem Wasserbade, so scheidet sich  $\text{AgBr}$  ab und die Lösung enthält Bromäthylschwefelsäure  $(\text{C}^2\text{H}^4\text{Br})\text{HSO}^4$ . (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1368.*) C. J.

**Untersalpetrige Säure.** — Dieselbe entsteht durch Reduction der Salpetersäure sowie der salpetrigen Säure, wenn deren Salze mit Natriumamalgam behandelt, oder wenn  $\text{NaNO}^3$  oder  $\text{NaNO}^2$  bei Anwendung von Quecksilber als negativer Elektrode elektrolysiert werden.

Nach W. Zorn reducirt frisch gefälltes Eisenoxydulhydrat Natriumnitrat oder Nitritlösung sehr energisch und liefert, indem es in Eisenoxydhydrat übergeht, als Endproducte: untersalpetrige Säure,  $\text{H}^3\text{N}$ , N und reichliche Mengen  $\text{N}^2\text{O}$  unter starker Erwärmung. Mässigt man die Reaction durch Abkühlung, so wird der Zersetzung der untersalpetrigen Säure vorgebeugt. Man fällt reinen Eisenvitriol mit soviel dünner Kalkmilch, dass die Reaction neutral oder eben noch sauer ist und fügt dem Brei von Eisenoxydulhydrat und Gyps die Lösung von  $\text{NaNO}^2$  hinzu und hält kühl.

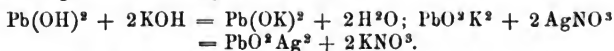
Nach beendigter Reaction colirt man, presst aus und erhält aus der filtrirten Lösung nach vorsichtigem Neutralisiren mit



Essigsäure durch Zusatz von Silbernitrat Nitrosylsilber, welches sofort völlig rein ausfällt. (*Ber. d. deutsch. chem. Ges.* 15, 1258.)  
C. J.

**Bleigsaures Silber** erhält man nach J. Krutwig einfach auf folgende Weise. Man übersättigt eine Bleinitratlösung mit Kalilauge und setzt zu der alkalischen Bleilösung tropfenweise Silbernitratlösung. Der Niederschlag setzt sich rasch zu Boden; die Flüssigkeit wird decantirt, der Niederschlag auf dem Filter mit heisser Kalilauge, dann mit heissem Wasser ausgewaschen und zuletzt auf einem porösen Thonteller und unter dem Exsiccator getrocknet unter Vermeidung von Lichtzutritt, da die Substanz sich am Lichte schnell schwärzt.

Die Zusammensetzung ist  $\text{PbO}^2\text{Ag}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$  und die Bildung aus folgender Gleichung leicht ersichtlich:

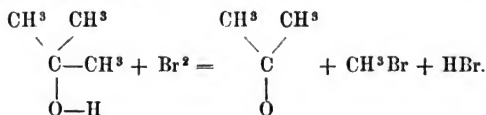


(*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 1264.)

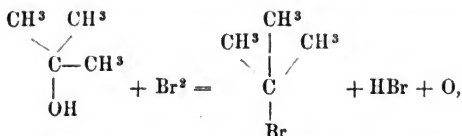
C. J.

**Eine einfache Diagnose tertiärer Alkohole** glauben C. Hell und Fr. Urech in nachstehendem Verhalten derselben gefunden zu haben. Wie dieselben schon früher mittheilten, wird  $\text{CS}^2$  durch Brom bei Gegenwart von Wasser oder von organischen Carbonsäuren unter reichlicher Schwefelsäurebildung oxydirt, während sich bei Kohlenwasserstoffen, Aether, Aldehyd, Aceton, sowie bei primären und secundären Alkoholen eine derartige Reaction nicht nachweisen lässt.

Bei dem Verlaufe dieser Reaction bei tertiären Alkoholen liessen sich zwei Fälle voraussehen: Entweder wirkte das Brom auf dieselben in der Weise ein, dass es (abgesehen von der hier nicht in Betracht kommenden Substitution des Wasserstoffs der Alkoholradicale) neben dem Hydroxylwasserstoff noch eines der tertiär gebundenen Alkoholradicale unter Bildung von Bromwasserstoff und Alkylbromür entzog und dadurch ein Keton entstehen liess nach der Gleichung:



Oder es fand, da die Abspaltung eines mit Kohlenstoff verbundenen Alkoholradicales wohl nicht leicht eintreten durfte, folgende Reaction statt:



dann musste eine Oxydation des Schwefelkohlenstoffs erfolgen. Der Versuch entschied bei den zur Untersuchung gelangten tertiären Alkoholen in letzterer Richtung. In diesem verschiedenen Verhalten der Alkohole zu einer Mischung von  $\text{CS}^2$  und  $\text{Br}$  liegt demnach ein Erkennungsmittel der tertiären Alkohole; nach beendigter Reaction ist die Schwefelsäure durch Baryt nachzuweisen. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15. 1249.*) C. J.

**Wasserfreie Krystallisation des Traubenzuckers aus wässriger Lösung.** — Krystallisirter wasserfreier Traubenzucker ist bisher nur aus alkoholischen Lösungen erhalten. Arno Behr hat nun aber gefunden, dass für concentrirte Lösungen und bei etwas erhöhter Temperatur die Krystallisation des Anhydrids das normale Verhalten ist. Lösungen von einer Reinheit von 97—98 erstarren über Nacht zu einer harten Masse, die nach dem Abschleudern des Syrups das Aussehen von Hutzucker darbietet. Um jedoch eine möglichst gleichmässige Krystallisation zu erzielen, ist es rathsam, Krystallpulver, wovon eine minimale Menge genügt, der Lösung einzuverleiben.

Die Süssigkeit dieses krystallisirten Traubenzuckers verhält sich zu der des Rohrzuckers ungefähr wie 1 :  $1\frac{2}{3}$ . (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1105.*) C. J.

**Reagentien auf Nitrite im Trinkwasser.** — Ch. Ekin sagt im Journ. de ph. d'Alsace-Lorraine, dass Griess und neuerdings Warington auf die ausserordentliche Empfindlichkeit des Metaphenylendiamins und Naphtylamins als Reagentien zur Aufsuchung der salpetrigen Säure aufmerksam machten. Metaphenylendiamin giebt eine deutliche Reaction in einem Theile Stickstoff in der Form von salpetriger Säure in 1 Million Theilen Wassers und das Naphtylamin ist noch bei Hundertmillion Theilen empfindlich und passend angewendet bei 1 Thl. auf 1 Milliarde.

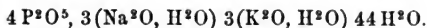
Die Lösung 1 Theiles Stickstoff als salpetrige Säure in 1 Million Theilen Wasser wird durch Zusatz von Jodkaliumstärke augenblicklich blau und färbt sich sehr schnell dunkelblau. Bei zehn-million Theilen zeigt sich nach Verlauf einiger Minuten eine blaue Färbung, die nach und nach dunkler wird. Bei hundertmillion Theilen erscheint die blaue Farbe nach 12 Stunden sehr deutlich und ebenso nach 28 Stunden bei einer Milliarde. Es ist möglich

selbst noch viel kleinere Mengen aufzufinden, wenn man die Flüssigkeit mehrere Tage mit dem Reagens in Berührung lässt. Diese Versuche beweisen, dass Naphthylamin, welches man seither für das empfindlichste der bekannten Reagentien erklärte, dies nicht in höherem Grade ist als Jodkaliumstärke. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Serie 5. Tome 5. pag. 609.*) C. Kr.

**Ueber einige Phosphate, die sich gegen Lackmus neutral verhalten**, berichten Filhol und Senderens: Fügt man zu einer Lösung reiner Phosphorsäure mit grosser Vorsicht nach und nach eine Lösung von reinem Aetznatron, so kommt ein Moment, in dem die Flüssigkeit die Farbe der durch eine Spur Säure gerötheten Lackmustinctur in Weinfarbe umwandelt und denselben Effect auf die durch eine Spur Alkali gebläute Tinctur hervorbringt. Dieser Punkt ist schwer genau festzustellen.

Die so hergestellte Lösung kann bei gelinder Wärme bis zur Syrupsconsistenz concentrirt werden, giebt jedoch beim Erkalten keine Krystalle. Man kann eine schöne Krystallisation erlangen, wenn man über concentrirter Schwefelsäure im luftleeren Raum weiter abdunsten lässt. Die Krystalle zeigen sich neutral gegen Lackmus, ebenso wie die Mutterlauge, in der sie sich bildeten. Dieses Salz kann als aus 1 Molecül Einfachnatronphosphat mit 1 Molecül Zweifachnatronphosphat zusammengesetzt betrachtet werden. Es krystallisirt in schiefen rhomboëdischen Prismen. Bei einer Hitze von  $110^{\circ}$  verliert es all sein Krystallwasser, ohne zu schmelzen. Bei  $200^{\circ}$  verliert es sein Constitutionswasser, unterliegt der Schmelzhitze und zeigt sich nach dem Erkalten als eine glasige Masse von schönster Durchsichtigkeit. Wurde die Lösung des Anderthalbnatronphosphates in einem Strome trockner Luft bei gewöhnlicher Temperatur concentrirt, so erhielten die Verf. Krystalle mit 15 Aequivalenten Krystallwasser.

Dieses letztere Salz schmilzt bei  $55^{\circ}$  in seinem Krystallwasser und verliert wie das vorhergehende die letzten Spuren Wasser bei  $200^{\circ}$ . Während dem Herstellen dieses Phosphates genügt der geringste Ueberschuss von Säure oder Natron um zu bewirken, dass die concentrirte Lösung Krystalle von Zweifachnatronphosphat giebt von deutlich alkalischer Reaction aus einer sauer reagirenden Flüssigkeit. Es gelang den Verf. nicht, das Anderthalbkali-phosphat darzustellen. Die mit grösster Vorsicht neutralisirten Lösungen gaben immer Krystalle von sauer reagirendem Einfachkali-phosphat und eine Mutterlauge mit alkalischer Reaction. Sie waren nicht glücklicher, das Ammoniaksalz zu gewinnen, erhielten jedoch schön krystallisirt die neutralreagirenden Phosphate von Natron-Kali und Natron-Ammoniak. Das Natronkali-phosphat krystallisirt in schönen prismatischen Nadeln und hat folgende Zusammensetzung:



Das Ammoniak Salz enthält nur 6 Aequivalente Krystallwasser, ist sehr unbeständig und zerlegt sich mit Wasser zusammengebracht mit grosser Leichtigkeit in ein- und dreibasisches Phosphat. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 628. Ac. d. Sc. 94, 649, 82.*) C. Kr.

**Einwirkung von Ozon auf Mangansalze.** — Maquenne sagt hierüber, dass wie bekannt Ozon in den Manganoxydulsalzlösungen die Bildung eines braunen Niederschlages von Hyperoxydhydrat veranlasst. und dieser Niederschlag der Formel  $2\text{MnO}^2 + \text{H}^2\text{O}$  entspricht, wie dies folgende Analyse zeigt:

	Gefunden	Berechnet für $2\text{MnO}^2 + \text{H}^2\text{O}$
Mangan . .	58,3	57,3
Sauerstoff . .	32,5	33,3
Wasser . .	9,2	9,4.

Die hierbei stattfindende Reaction ist keineswegs so einfach, wie man dies anzunehmen pflegt und kann man andere Producte wie das vorstehende, insbesondere Uebermangansäure  $\text{Mn}^2\text{O}^7, \text{H}^2\text{O}$  erhalten, wenn man die Mischung der Flüssigkeiten verändert.

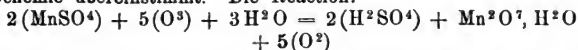
Verf. fand, dass Mangansulfat in neutraler, verdünnter oder concentrirter Lösung augenblicklich durch Ozon gefällt wird; obestehende Analyse ist die eines Productes aus einer Manganoxydulsulfatlösung von 1 % Gehalt an wasserfreiem Salze. Ueberschreitet die Menge der freien Säure 10 % des Gewichtes der Lösung, so bildet sich kein Niederschlag mehr; die Flüssigkeit röthet sich schnell und zeigt im Spectroskop die charakteristischen Absorptionslinien der Uebermangansäure und Permanganate. Dieselbe Reaction wird beobachtet, so lange die Säure der Flüssigkeit nicht 30 %  $\text{H}^2\text{SO}^4$  des Gewichtes überschreitet; über dieser Grenze färbt sich die Flüssigkeit noch stark, giebt jedoch keine Spectrallinien mehr, es bildet sich nur Manganoxydulfat.

In Flüssigkeiten, die mehr Mangan enthalten (10 g.  $\text{MnCO}^3$  per Liter) bildet sich immer eine Fällung von Hyperoxyd, so lange dieselben nicht mindestens 50 % freie Schwefelsäure enthalten; alsdann bildet sich nur rothes Sulfat des anderthalbfachen Oxydes, ohne Spur von Linien. Von Mangannitrat werden die verdünnten Lösungen (1 g.  $\text{MnCO}^3$  per Liter), wenn sie wenigsaure sind, sofort gefällt; enthalten sie einen Säureüberschuss von zwischen 5 und 48 % wasserfreier  $\text{N}^2\text{O}^5$ , so geben sie Uebermangansäure ohne Fällung; bei dieser letzteren Concentration ist der rothen Färbung eine gelbe vorhergegangen, wahrscheinlich das Anzeigen der Bildung eines sehr unbeständigen Manganoxyd nitrates. Die saure-

ren oder mehr Mangan enthaltenden Flüssigkeiten werden von Ozon sofort gefällt.

Neutrales Manganchlorür wird von Ozon gefällt; verdünnt und mit Salzsäure angesäuert (1 g.  $\text{MnCO}^3$  und 35 HCl per Liter) giebt es die Färbung der Uebermangansäure; vermehrt man das Verhältniss der freien Säure, so wird die Flüssigkeit braun und entbindet Chlor. Manganacetat wird als neutrales Salz sofort gefällt; die sauren Flüssigkeiten geben eine braune Färbung, es bildet sich keine Uebermangansäure mehr, aber ein höher oxydirtes Acetat; ohne Zweifel dasselbe, das von Schönbein angezeigt wurde.

Ozon veranlasst demnach leicht die Umwandlung von Manganoxydul in Uebermangansäure, was mit der Theorie der Thermochemie übereinstimmt. Die Reaction:



entbindet in einer verdünnten Lösung 41,2 Calorien nach den von Berthelot und Thomsen erlangten Daten. Die Fällung der Manganoxydulsalze durch Ozon kann also als das Resultat einer secundären Einwirkung betrachtet werden, die zwischen dem noch nicht umgewandelten Salze und der durch unmittelbare Oxydation erzeugten Uebermangansäure erfolgt. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 631. Ac. d. Sc. 94, 795, 1882.*)

C. Kr.

**Resorcin.** — Professor E. Schmitt sagt in einer grösseren Abhandlung über dasselbe, dass es sowohl vermöge seiner chemischen Zusammensetzung, als seiner antiseptischen Eigenschaften, sich an die Reihe der aromatischen Verbindungen anschliesst, wie der grösste Theil der in den letzten Jahren angewandten Gährung und Fäulniss hindernden Mittel. Die von ihm vorgenommene Untersuchung eines durch nochmaliges Sublimiren und Umkrystallisiren ganz rein hergestellten Resorcins, liess ihn dasselbe ähnlich gewissem Chininsulfat in farblosen, leichten seidenartigen Büscheln von feinen Nadeln erhalten, die aus senkrechten Prismen mit rautenförmiger Grundfläche bestehen. Sein Geruch ähnelt zugleich jenem der Carbolsäure und Benzoësäure. Sein Geschmack ist bittersüss. Es ist löslich in Wasser (86,4 : 100), in Alkohol, Glycerin und allen Flüssigkeiten mit Ausnahme von Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sein spec. Gew. ist 1,27. Es schmilzt bei  $+110^\circ$ , siedet bei  $+270^\circ$  und sublimirt bei  $+300^\circ$ . Durch Reiben und Schlagen zeigt es Fluorescenz. Es verändert sich dem Lichte ausgesetzt und färbt sich braunroth, eine Eigenschaft, die es mit der Carbolsäure und Salicylsäure theilt. Um es von seinen Isomeren zu unterscheiden, behandelt man die wässrige Lösung mit Bleiacetat, das keinen Niederschlag giebt, als unterscheidendes Merkmal

von dem Pyrocatechin; wird die wässerige Lösung mit Manganhyperoxyd und Schwefelsäure destillirt und giebt keinen Geruch nach Chinon, so ist dies das unterscheidende Merkmal von Hydrochinon. Mit Eisenchlorid färbt sich die wässerige Resorcinlösung violett, dagegen wird die Lösung desselben in Alkohol grün gefärbt. Mit den Hypochloriden ist die Färbung rothviolett. Mit Ammoniak färbt sich die Resorcinlösung schön violett; dieses Violett geht in gelb und dann in grün über; das so erhaltene prächtige Grün ist löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether und wird durch die Einwirkung von Säuren roth. Kali und Baryt geben gleichfalls violett. Concentrirte oder verdünnte Salpetersäure färbt das Resorcin roth. Behandelt man Resorcin mit wasserfreier Phtalsäure, so erhält man nach halbstündigem Erhitzen auf 200° das Fluoresceïn und alsdann durch Einwirkung von Bromwasser Eosin. Bei dem Versuche durch Ammoniak und Hypochloride Erythrophensäure von Cotton und Jacquemin zu erzeugen, wurden Fluoresceïn und Eosin oder analoge Verbindungen erhalten. Diese charakteristische Reaction wurde erlangt, indem man auf 1 oder 2 C.C. der wässerigen Lösung 20—30 Tropfen Ammoniak zusetzte, der violett gewordenen Flüssigkeit soviel Natriumhypochlorid zusetzte, bis sich eine kirschrothe Färbung zeigte und dann eine Mineralsäure im Ueberschusse zufügte: Schwefelsäure, Salzsäure oder Salpetersäure. Die vor dem Säurezusatze bräunliche Flüssigkeit geht bald in gelb wie neutrales Kaliumchromat über, bald in orange wie Kaliumdichromat. Diese gefärbten Flüssigkeiten sind fluorescirend. Je nach dem Verhältnisse von Ammoniak, Hypochlorid und Säure, je nach der Einwirkungsdauer dieser drei Reagentien, hat man bald eine gelbe Flüssigkeit mit schön grüner Fluorescenz, bald eine orangefarbige Flüssigkeit mit epipolischer rother Fluorescenz, bald eine orangegelbe Flüssigkeit, die zu gleicher Zeit die wahre grüne Fluorescenz und die epipolische carminrothe Fluorescenz besitzt. Man würde demnach zugleich oder einzeln zwei analoge Körper: das Fluoresceïn und Eosin hervorbringen. Diese Reaction gelingt ebenso gut mit der Lösung von Resorcin in Alkohol, selbst wenn man das Ammoniak durch Eisenchlorid ersetzt; verdampft man diese Alkohol haltende Flüssigkeiten zur Trockne, so erhält man eine braunrothe Masse, die in Wasser gelöst eine rothe Flüssigkeit giebt, welche durch Ammoniakzusatz sehr fluorescirend wird.

Resorcin coagulirt Eiweisslösungen und conservirt sie; das Coagulum entwickelt mit Vorsicht erhitzt bei + 125° Ammoniak und giebt bei + 170° eine harzige schön azurblaue Masse von unbekannter Zusammensetzung. Dieses Resorcinblau ist amorph, löslich in Wasser und in Alkohol, wogegen Indigo in diesen Lösungsmitteln sich nicht auflöst. Die Bildung des Blaus ist zweifellos durch die Alkalien des Albumins bewirkt, welche eine

Färbung geben, die jener analog ist, die diese Basen mit Tanninlösungen geben.

Dr. Andeer ist der Ansicht, dass die blau färbenden Stoffe, die man in gewissen Flüssigkeiten des Organismus bei gewissen pathologischen Fällen findet, sich eher an das Resorcinblau als an das Indigoblau anschliessen, von dem man sie gewöhnlich herleitet. Resorcin verhält sich wie eine schwache Säure, bildet Aether und Salze; aber diese wenig beständigen Salze werden durch Kohlensäure zerlegt unter Wiederherstellung des Resorcins.

Ueber die physiologische und therapeutische Wirkung des Resorcins veröffentlichte Dr. Andeer 1877 eine Abhandlung und liess 1880 derselben eine zweite folgen. Nach seiner Ansicht ist Resorcin in starken Dosen ein Muskelgift; in Dosen von 5—10 g. vermag es unheilvolle Wirkungen hervorzurufen: Frösteln, Zittern, Epilepsie ähnliche Krämpfe, rapide Beschleunigung des Athmens und Herzcontraction, aber immer mit Temperaturerhöhung, entgegengesetzt von der Carbolsäure. Diese Anfälle sind von geringer Dauer, da die Elimination äusserst rasch durch den Harn erfolgt. Dieser Harn ist häufig schwarz gefärbt durch das sich darin wiederfindende Resorcin, theils als Phenol mit Verlust von OH, theils als Pyrogallol mit Fixirung von OH oder als gepaarte Schwefelsäure.

In gewöhnlicher Dosis von 3—4 g. in 24 Stunden wird es gut vertragen und bringt Erscheinungen hervor, die mit den von der Carbolsäure und Salicylsäure hervorgebrachten analog sind. Es theilt die antiseptischen Eigenschaften dieser Derivate der aromatischen Reihe und ist für die mikroskopisch kleinen Keime ein gährungs- und fäulnisswidriges Mittel ersten Ranges, selbst in kleinen Dosen d. h. in Lösungen von  $\frac{1}{2}$  und 1 %.

Als Pulver und in concentrirter Lösung ist Resorcin ein ausgezeichnetes Aetzmittel für die Schleimhäute, es erzeugt keinen Schmerz und selbst kein Gefühl des Brennens. Dr. Andeer empfiehlt es daher zum Aetzen der Schleimhäute der Luftröhre, der Augen und des Mundes. Professor Lichtheim in Bern und Dr. Kahler in Prag machten mit Resorcin Versuche zur Behandlung von Wechselieber. Beide verwandten es als Ersatz des Chinins in Gaben von 2—4 g. täglich und behaupten vortreffliche Resultate erhalten zu haben; beide constatiren eine Reihe von Erscheinungen, die vollständig mit jenen übereinstimmen, welche Professor Deplato bei seinen vergleichenden Versuchen über die Wirkung der Carbolsäure und Salicylsäure erhielt. (Allg. Med. Centralztg. 1880. p. 97.) Ausserdem haben Dujardin-Beaumetz und H. Callias mit Resorcin Versuche angestellt und darüber 1881 im *Bullet. général de Therap.* berichtet.

Ihre Resultate bei Typhus waren fast Null und die Temperatur nicht verändert. Bei Gelenkrheumatismus erreichte der erzielte Erfolg nicht die schnelle Wirkung des Natriumsalicylates,

auch waren ihre bei Wechselfieber erlangten Resultate keineswegs so glänzend, wie die von Lichtheim und Kahler mitgetheilten. Als das wahre Feld der Verwendung des Resorcins erscheint ihnen die Anwendung desselben in der äusserlichen Heilmethode. Verf. theilt diese Ansicht nicht und glaubt im Gegentheil, dass die innere Kurmethode dieses neue antiseptische Mittel viel mehr verwenden wird, wenn dasselbe erst eingehender studirt ist. Für Waschungen, das Verbinden von Geschwüren schlimmer Natur und die chirurgische Wundbehandlung besitzt Resorcin die Eigenschaften der Carbolsäure und dürfte diese Säure hierbei, besonders gegenwärtig fortgesetzt angewendet werden, da den Wundärzten ihre Anwendung so genau bekannt ist. Für andere Verwendungen hat Resorcin jedoch der Carbolsäure gegenüber grosse Vortheile, da es weniger ätzend und weniger sauer ist und in grosser Gabe von dem Organismus viel besser vertragen wird; sodann ist es sehr löslich in Wasser, fast in seinem gleichen Gewichte; fast ganz geruchlos, ist sein Geschmack nicht so unangenehm und dann lässt es sich viel besser in alle pharmaceutische Formen bringen. Es bleibt also für die Aerzte noch ein grosses Versuchsfeld zu bearbeiten über die Verwendung des Resorcins als Antisepticum, als Mittel gegen Wechselfieber und als Ersatz für das Chinin. Zu pharmaceutischen Zwecken empfiehlt der Verf. die Verwendung des Resorcins als Aetzmittel in Krystallen, Pulver und gesättigter Lösung, zu Einspritzungen: in Lösungen von 1—2 %, als antiseptisches Mittel: zu Waschungen, Compressen, Inhalationen in Lösungen mit 1 % oder von 5 g. per Liter. Zu subcutanen Injectionen in Lösungen von 5—20 %. Zu Verbänden mit Glycerin oder Vaseline von 5—10 g. auf 30 g. des Bindemittels. Zu innerem Gebrauche können von Resorcin in 24 Stunden 2—5 g. gegeben werden; die höchste einmalige Gabe würde 4 g. für einen Erwachsenen sein und dürfte nur ausnahmsweise diese hohe Dosis angewendet werden.

Als Pulver wird es am besten in solche von 0,30—0,50 abgetheilt.

Verf. zieht die flüssige Form vor, löst 2—4 g. Resorcin in 100 g. Wasser und versüsst mit 30 g. Syrup. Bei der Verwendung von Resorcin zum Verbinden kommt es öfters mit alkalisch reagirenden Körpern oder mit Ammoniak in Berührung und färbt dann die Wunden grün, braun oder schwarz; diese Flecken lassen sich leicht mit etwas Citronensaft oder Säure wegnehmen. Dieselbe Färbung findet sich häufig im Harn wieder, ebenso wie nach dem Einnehmen von Carbolsäure. Eisenchlorid dient dem Arzte als Reagens, mit welchem er ebenso wie bei der Salicylsäure den Durchgang des Antiseptiums in den Harn zu kontrolliren vermag. Wegen seinem obgleich sehr schwachen Geruche, kann Resorcin nach Ansicht des Verf. die ganz geruchlose Salicylsäure bei dem Conserviren von



Wein, Bier und Nahrungsmitteln überhaupt nicht ersetzen. (*Journal des Sciences médicales de Lille. Tome 4. p. 294.*) C. Kr.

NB. Nr. 57 der Pharmaceutischen Zeitung brachte den 19. Juli 1882 von Professor Husemann die Mittheilung eines ersten Falles von Resorcinvergiftung, der in England auf die Einnahme von 8 g. Resorcin erfolgte. Die Intoxicationerscheinungen waren dieselben, wie man sie bei Carbolsäurevergiftungen beobachtet. Nur durch die sofortige Application der Magenpumpe und erfolgreiche Anwendung von Zinksulfat scheint in diesem Falle das Leben gerettet worden zu sein. Eine Dosis von 8 g. Resorcin ist nach Ansicht des Verf. zweifellos im Stande, das Leben eines Erwachsenen zu vernichten, wenn nicht durch mechanische Entfernung des Giftes ein Theil desselben ausser Thätigkeit gesetzt wird.

**Pilocarpin.** — Chastaing, dessen Untersuchungsergebniss der Einwirkung von schmelzendem Kali auf Pilocarpin kürzlich mitgetheilt wurde, fand neuerdings, dass durch den Einfluss von rauchender Salpetersäure bei einer Temperatur von 100° das Pilocarpin in ein andres Alkaloid umgewandelt wird, dessen Nitrat mit Leichtigkeit krystallisirt und dessen Formel die des Jaborandins =  $C^{20}H^{12}N^2O^6$  ist.

Bekanntlich haben Meyer und Harnach constatirt, dass in geschlossenen Gefässen Salzsäure das Pilocarpin in Jaborin umwandelt. Versuche von Chastaing zeigen jedoch, dass eine grosse Menge Salzsäure mit Pilocarpin abgedampft zu einem anderen Resultate führt, nemlich zu einem Gemenge von Jaborandin und Jaborin, die Bildung von Jaborandin scheint der oxydirenden Einwirkung der Luft zugeschrieben werden zu müssen.

Verf. hält sich zu der Annahme für berechtigt, dass Pilocarpin, Jaborin und Jaborandin dasselbe Moleculargewicht besitzen, dass Jaborin dieselbe Formel wie Pilocarpin =  $C^{22}H^{16}N^2O^4$  hat, dass Jaborandin, dessen Formel =  $C^{20}H^{12}N^2O^6$  ist, sich leicht durch Einwirkung einer grossen Menge rauchender Salpetersäure auf Pilocarpin, sowie in kleiner Menge durch die Einwirkung von Salzsäure bei Gegenwart des Sauerstoffes der Luft bildet. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 152. Communiqué à la Société d'Emulation.*) C. Kr.

## C. Bücherschau.

---

Encyklopädie der Naturwissenschaften, herausgegeben von Prof. Dr. G. Jäger etc. Erste Abtheilung. 29. Lieferung, enthält: Handbuch der Botanik. Zehnte Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1882. 141 S. in gr. 8.

Die Darstellung der Bacillariaceen (Diatomeen) von Prof. Dr. Pfitzer wird in vorliegender Lieferung (S. 415—445) zu Ende geführt. Verf. verbreitet sich über den Bau der Bacillariaceen, deren Lebenserscheinungen, ihre Systematik und geographische Verbreitung. Es möge uns gestattet sein, hier eine Probe von des Verf. Darstellungsweise zu reproduciren, und zwar aus dem interessanten Kapitel der „Bewegungserscheinungen:“

.... „Was die Art und Weise der Bewegung betrifft, so rücken die Zellen in der Regel ihrem längsten Durchmesser nach fort und zwar bald ziemlich gleichmässig, bald mehr stossweise. Kleine Hindernisse, wie Sandkörnchen und Pflanzenreste, werden entweder bei Seite geschoben, oder es bahnt sich die Bacillarie auch wohl ihren Weg mitten durch einen ganzen Haufen solcher Hindernisse, oftmals stillstehend, schliesslich wieder freie Bahn erreichend. Ein unüberwindliches Hemmniss lenkt auch wohl die Zelle von ihrer Bahn ab. Gewöhnlich folgt der Bewegung nach einer Richtung eine kurze Ruhepause, worauf dann der eben gemachte Weg wieder rückwärts durchmessen wird. Eine bestimmte Richtung zeigen die auf dem Objectträger sich bewegenden Bacillariaceen nicht: im grossen Ganzen müssen aber die Lichtstrahlen einen orientirenden Einfluss haben, denn eine gut durchgeschüttelte Schlammprobe zeigt nach einigem ruhigen Stehen im Lichte fast alle lebenden Bacillariaceen oben auf dem Schlamm versammelt — sie arbeiten sich aus den dunklen tieferen Schichten empor, auch wenn die letzteren specifisch leichter sind.

„Eine Gruppe von 20—30 stäbchenförmigen Zellen,“ sagt Schultze im Archiv für mikr. Anatomie I, 1865, p. 396, „welche alle mit ihren langen Seiten in einer Ebene dicht aneinander liegen, so dass die Gruppe in der Ruhe eine dünne, viereckige Tafel vorstellen würde, ist in der lebhaftesten Bewegung begriffen, indem alle Einzelexemplare sich an einander verschieben, vorwärts, rückwärts in allen möglichen Lagen, wie Stäbchen sie zu einander annehmen können, ohne dass ein einziges aus dem Zusammenhang mit den übrigen heraustritt, bald zu einer langen Kette ausgezogen, deren Glieder sich nur noch mit minimalen Abschnitten der Seitenränder berühren, bald zu einem Parallelepipedon zusammengeschoben, jetzt eine Figur bildend, wie ein Schwarm wilder Gänse, in welchem die mittelste den Führer macht und den Scheitel eines Winkels einnimmt, dessen lang ausgezogene Schenkel die übrigen bilden, dann eine der anderen in unregelmässiger Anordnung vorausleidend — so wechseln sie in

schneller Folge ihre Lage, indem jede ohne sichtbare Bewegungsorgane gleitend an dem Nachbar sich hinschiebt.“

„Ueber die Ursachen dieser Ortsveränderungen stehen sich zwei Ansichten gegenüber. Die eine, zuerst von Nägeli ausgesprochen, neuerdings von Meserschowski verfochten, sucht die Bewegungen auf den Rückstoss von Wassermassen zurückzuführen, welche bei den endosmotischen Processen des Stoffwechsels ausgestossen werden. Die andere von M. Schultze begründet, von dem Verf. dieser Zeilen und später von Engelmann u. A. weiter vertreten, setzt voraus, dass durch die oben besprochenen Spalten u. s. w. der Zellhaut das Protoplasma nach aussen hervortrete und die Bewegungen der ganzen Zelle vermittele. Nach der ersten Hypothese sind die letzteren ein wirkliches Schwimmen, nach der zweiten mehr ein Kriechen auf fester Unterlage.“

Bezüglich des Namens „Bacillariaceen“ hält Verf. diesen für richtiger, als „Diatomaceen“, da die Gattung Bacillaria schon 1788 begründet wurde und noch heute besteht, während es eine Bacillariaceen-Gattung Diatoma von Rechts wegen nicht giebt, da sie erst 1805 begründet wurde, trotzdem Loureiro schon 1790 denselben Namen an eine Myrtacee vergeben hatte. Ausserdem sei „Bacillarie“ viel bezeichnender als „Diatomee“, da alle Algen, ja alle Pflanzenzellen zerschneidbar, d. h. theilungsfähig sind, während gerade die starre, stabähnliche Gestalt hier das Charakteristische ist.

Auf diese Abhandlung folgt der zweite Theil des „Systems der Pflanzenphysiologie“ (S. 447—555) aus der Feder des Dr. W. Dettmer, Professor an der Universität Jena, die Physiologie des Wachstums in einer gründlichen, gediegenen Arbeit zur Darstellung bringend. Wir können aus der reichen Fülle des Materials nur den Inhalt der 5 Abschnitte hier mittheilen:

- 1) Die allgemeinen Eigenschaften wachsender Pflanzentheile und das Wesen des Wachstumsprocesses.
- 2) Die durch innere Wachstumsbedingungen hervorgerufenen Wachstumserscheinungen.
- 3) Die nothwendigen Wachstumsbedingungen und der Einfluss äusserer Verhältnisse auf das Wachstum.
- 4) Die natürliche Richtung der Pflanzentheile.
- 5) Die Variationsbewegungen der Pflanzen.

Zweite Abtheilung, 1. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Mineralogie, Geologie und Palaeontologie. Erste Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt 1882. VI. und 144 S. in gr. 8.

In dem vorliegenden Handwörterbuch von Prof. Dr. A. Kennigott unter Mitwirkung von Prof. Dr. von Lasaulx und Dr. F. Rolle herausgegeben, haben sich die Verfasser der bezüglichen Artikel darin geeinigt, von einer strengen detaillirten lexicologischen Anordnung abzusehen, damit nicht durch überaus zahlreiche Artikel der Stoff zu sehr zersplittert würde, wodurch das Verständniss beeinträchtigt und Wiederholungen unvermeidlich wären.

Die Verf. zogen es vielmehr vor, den Inhalt der Mineralogie, Geologie und Palaeontologie in einer relativ geringen Anzahl von Artikeln zu behandeln, wonach jeder Artikel ein abgeschlossenes Ganzes bildet, sämmtliche in alphabetischer Reihenfolge angeordnet. So enthält vorliegendes 1. Heft folgende 12 grössere Artikel, durch gute Holzschnitte und 2 lithographische Tafeln erläutert: „Allgemeine Einleitung in die Palaeontologie“, „Amphibien“, „Anthozoen“, „Arachniden“, „Archaisches System“, „Arten der Minerale“, „Die Atmosphäre und ihre geologische Bedeutung“, „Blenden“, „Bryozoen“, „Carbonate“, „Carbonisches System“, und „Chemische Prozesse in der Geologie.“

Um einem Bedürfniss practischer Berufskreise Rechnung zu tragen, hat die Verlagsabhandlung auf die zweite Abtheilung der Encyclopädie eine Separatsubscription eröffnet. Möge der Leserkreis dieses hervorragenden Werkes naturwissenschaftlicher Literatur immer mehr erweitert werden!

Zweite Abtheilung. 2. Lieferung, enthält: Handwörterbuch der Pharmacognosie des Pflanzenreichs herausgegeben von Prof. Dr. G. C. Wittstein. Erste Lieferung. Breslau, Eduard Trewendt, 1882. 144 S. in gr. 8.

Der Name des Herausgebers des Handwörterbuchs der Pharmacognosie des Pflanzenreichs bürgt dafür, dass hier eine Arbeit geliefert wird, welche auch den strengsten Anforderungen in der glänzendsten Weise zu entsprechen vermag. Vorliegende erste Lieferung reicht von „Add-Add“ (*Folia Celastris*) bis „Chinarinden.“ Damit das vorhandene reiche Material in möglichst übersichtlicher Weise zur Darstellung gelange, sind die einzelnen Artikel nach dem bekanntesten und populärsten deutschen oder, wenn die Waare keinen solchen hat oder dieser weniger gebräuchlich ist, nach dem gebräuchlichsten Handelsnamen alphabetisch geordnet. An diesen Hauptnamen reihen sich die deutschen oder Handels-Synonyme, die officinellen lateinischen Benennungen, die systematischen Namen der Mutterpflanze und deren Stellung im Sexual- und natürlichen Systeme. Dann folgen: eine kurze Charakteristik der Mutterpflanze; die Angabe ihres Vorkommens und Vaterlandes; eine gründliche Beschreibung der davon im Gebrauche stehenden Theile; deren wesentliche chemische Bestandtheile; die Merkmale der Aechtheit resp. der Nachweis der Verwechselungen und Verfälschungen; die Anwendungen, und zuletzt etwaige Bemerkungen über die Zeit der Einführung der Droge, nebst etymologischen Notizen.

Unter den 163 in dieser ersten Lieferung beschriebenen Drogen finden wir zwar viele, welche theils obsolet geworden, theils wenig bekannt sind oder zur Zeit nur sehr beschränkte Anwendung finden; z. B. Adlerfarn (*Pteris aquilina*), Ahornrinde (*Acer campestre*), Akelei (*Aquilegia vulgaris*), Akmelle (*Spilanthus Acmella*), Andasame (*Anda brasiliensis*), Apiosknollen (*Apios tuberosa*), Aurikel (*Primula Auricula*), Bayblätter (*Myrica ascria*), Becherflechte (*Cladonia pyxidata*), Bisamkraut (*Adoxa moschatellina*) u. s. w. Solche Drogen sind jedoch vom Herausgeber deshalb aufgenommen worden, weil sie möglicherweise, sobald sie genauer untersucht und hinreichend gewürdigt werden, doch wiederum zu neuem Ansehen gelangen könnten.

Die Beschreibung der einzelnen Drogen ist eine musterhafte, wie sie kürzer, schärfer und präziser wohl kaum gegeben werden kann; die Angabe der chemischen Bestandtheile umfasst wohl Alles was auf diesem Gebiete bis in die neueste Zeit erforscht worden ist; und die geschichtlichen und etymologischen Belehrungen geben ein glänzendes Zeugnis von der eminenten Belesenheit, welche dem berühmten Verfasser der „Naturgeschichte des Cajus Plinius Secundus“ in hohem Grade eigen ist. Um von diesen Notizen dem Leser ein Beispiel zu geben, wollen wir das Geschichtliche über den Artikel „Brechtwurzel“ (*Cephaelis Ipecacuanha*) hier reproduciren. „Graf Moritz von Nassau-Siegen nahm bei seiner Expedition nach Brasilien in den Jahren 1636—1641 zwei Naturforscher mit, den holländischen Arzt Wilhelm Piso und Georg Markgraf von Liebstadt bei Meissen, welche nebst zahlreichen anderen Gewächsen auch die wahre *Ipecacuanha* entdeckten, beschrieben, abbilden liessen und von ihren Heilkräften Nachricht gaben, aber, wie es scheint, keinen Vorrath von Wurzeln nach Europa sendeten. Ueber die richtige botanische Bestimmung war man lange ungewiss; Rajus meinte, es sei eine Art *Paris*, Morison rieth auf eine *Lonicera*, Linné schrieb die Wurzel seiner *Viola Ipecacuanha* zu, und erst Gomez gab die nöthige Berichtigung. Im Jahre 1672 brachte ein Arzt Namens Le Gras eine Quantität Wurzeln nach Frankreich, und sie scheint auch bald nachher öfter gebraucht worden zu sein, indem sie bereits 1684 in den Preislisen mehrerer europäischer Droguisten aufgeführt wird; auch besaßen sie zu jener Zeit schon die Pariser Apotheker Claquenelle und Poulain in ihren Officinen. Indessen blieb das Mittel doch noch den meisten Aerzten unbekannt, bis Dr. Afforti einen kranken Kaufmann Namens Grenier

behandelte und heilte. Dieser bot zum Zeichen seiner Dankbarkeit dem Arzte eine Portion der Ipecacuanha unter dem Namen der brasilianischen Ruhrwurzel. Afforti beachtete aber dieses Geschenk nicht sehr und überliess es einem Studenten Namens Joh. Adrian Helvetius, der ihn zu seinem Kranken zu begleiten pflegte. Helvetius behandelte das Mittel als ein Geheimniss, und durch glückliche Verhältnisse unterstützt, gelang es ihm, grosses Aufsehen mit seinem angeblichen Arkanum zu machen, so dass Ludwig XIV. sich veranlasst sah, es ihm um 1000 Louisdor abzukaufen und ihm noch ein Privilegium des Alleinverkaufes zu ertheilen. Dies zog ihm einen Process von Seiten des Kaufmanns Gronier zu, den er zwar gewann, allein alle Umstände der ganzen Sache lauten nicht sehr rühmlich für Helvetius, der 1688 das Nähere in einer kleinen Schrift unter dem Titel „Remède contre le cours de ventre“ bekannt machte. In Deutschland lenkte besonders Leibnitz die Aufmerksamkeit auf das neue Mittel, und zwar in den Verhandlungen der Leopoldinischen Societät der Naturforscher vom Jahre 1696 unter der Aufschrift: *De novo antidyserterico americano*.

Noch in der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts war die Ipecacuanha eine seltene und so theure Drogue, dass man für eine Dosis 1 Louisdor bezahlen musste.

Der Name Ipecacuanha ist portugiesisch und zusammengesetzt aus *i* (klein), *pe* (am Wege), *caa* (Kraut) und *goene* (Brechen erregend).

Cephaelis ist zus. aus *κεφαλή* (Kopf) und *ελεειν* (zusammendrängen) d. h. eine Pflanze mit in einem Kopf vereinigten Blumen.

Richardsonia ist benannt nach dem englischen Botaniker Richardson, der 1699 über Gartencultur schrieb.

Psychotria ist zus. aus *ψυχή* (Seele, Leben) und *τρέφειν* (ernähren, erhalten); aus dem Samen der Ps. herbacea bereitet man nach P. Browne auf Jamaica ein angenehmes kaffeeähnliches Getränk. Linné zog den ursprünglich von Browne gebildeten Namen Psychotrophum zusammen.“

Der Artikel „Chinarinden“, aus der Feder des Herrn Dr. Garcke in Berlin, stellt eine kleine Monographie dar, die gewiss Nichts zu wünschen übrig lässt.

Zum Zweck systematischer Orientirung und erleichterten Aufsuchens wird der Herausgeber noch zwei Anhänge und drei Register beigegeben.

Der erste Anhang enthält die systematische Aufzählung sämtlicher Drogen nach dem natürlichen Systeme, resp. deren Mutterpflanzen, mit den Pilzen beginnend, geordnet, und der zweite die nach den betreffenden Pflanzentheilen gruppirte Zusammenstellung derselben.

Von den 3 Registern enthält das erste die deutschen Drogennamen, das zweite die officinellen lateinischen Drogennamen, und das dritte die systematischen lateinischen Namen der Mutterpflanzen, alle drei in alphabetischer Reihenfolge.

Wir zweifeln nicht daran, dass dieses neue Handwörterbuch der botanischen Pharmacognosie eine Zierde der Encyklopädie, dem Pharmaceuten ein unentbehrliches Hilfs- und Nachschlagebuch werden wird.

A. Geheeb.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

17. Band, 9. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

### Zur Kenntniss der Samen von *Paullinia Cupana*.

Von H. Zohlenhofer.

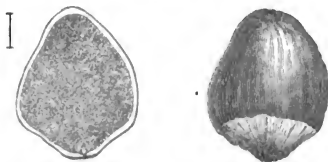
Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

Die Samen der *Paullinia Cupana* Kunth (Synonym: *Paullinia sorbilis* Martius) dienen in Südamerica zur Bereitung der Guaraná, jener harten Paste, welche dort als Genussmittel und in Europa gelegentlich zu Heilzwecken benutzt wird.

Von der Pflanze selbst scheint nur eine einzige Abbildung vorhanden zu sein, nämlich Tafel 67 der „Medicinal Plants“ von Bentley and Trimen. Da hier Frucht und Samen mangelhaft dargestellt sind, so unterwarf ich Samen, welche Herr Prof. Flückiger von Herrn Holmes, Curator des Museums der Pharmaceutical Society in London, erhalten hatte, einer mikroskopischen Untersuchung.

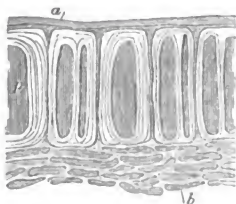
Diese Samenkerne stecken in einer dünnen zerbrechlichen Schale, von deren Gestalt Fig. 1 (vergrössert) einen Begriff giebt. Am Grunde bietet dieselbe einen umfangreichen weissen Nabel dar. Der Kern besteht aus den nicht gut trennbaren Cotyledonen, welche ein sehr kleines und wenig ausgebildetes Würzelchen einschliessen.

Fig. 1. Samen der *Paullinia*.



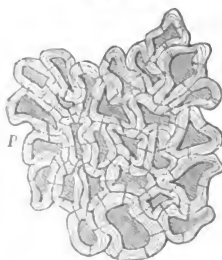
Längsschnitt.

Fig. 2.



Vergrößerung 320.

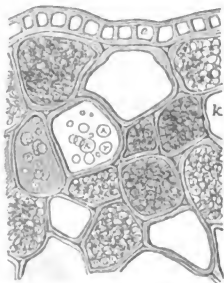
Fig. 3.



Palissadenzellen der Samenschale der *Paullinia*.  
Querschn. Vergrößerung 320.

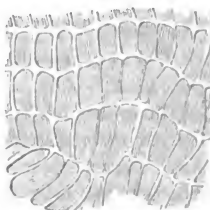
Die Samenschale ist glänzend dunkelbraun und lässt sich leicht ablösen. Sie ist aus senkrecht gestellten, mit dicken, faltigen Wänden in einander greifenden, palissadenartigen Zellen *p* gebildet. Fig. 2 zeigt dieselben der Länge nach, Fig. 3 ihren Querschnitt; nach aussen sind sie von der Cuticula *a* bedeckt, nach innen durch zusammengefallenes Gewebe *b* begrenzt.

Fig. 4.



Schnitt aus den Cotyledonen.  
Vergrößerung 320.

Fig. 5.



Oberhaut des Samens der *Paullinia*.  
Querschn. Vergröss. 320.

Fig. 4 stellt das stärkemehlreiche Parenchym *k* der Cotyledonen dar, umschlossen von einer Schicht kleiner, annähernd cubischer oder parallelepipedischer Zellen *e*. Fig. 5 ist ein Querschnitt (tangential zur Oberfläche) durch diese letztere Schicht. Die Stärke besteht aus ziemlich regelmässig kugeligem Körnern.

Die entschälten Samen wurden im Laboratorium des pharmaceutischen Institutes durch Herrn Florence gepulvert, mit Wasser aufgeweicht, mit Kalk eingetrocknet und mit Chloroform vollständig ausgekocht. Dasselbe hinterliess nach dem Verdunsten 4,68 Procent Coffein von weisslicher Farbe; nachdem letzteres aus heissem Wasser umkrystallisirt war, wobei es rein weiss erhalten wurde, betrug es nur noch 2,98 Proc. Pasta Guaraná aus der Sammlung des Institutes, in derselben Weise behandelt, gab 6 Proc. rohes, 2,8 Proc. reines Coffein.

## Zur Kenntniss der Condurangorinde.

Von L. Böttcher.

Mittheilung aus dem pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg.

Diese Rinde wird durch Triana von *Gonolobus Cundurango*, einer neuen Art aus der Familie der *Asclepiaceen* abgeleitet, welche in Ecuador und Peru einheimisch ist.<sup>1</sup> Jedoch wird der Name Cundurango oder Condurango noch andern Rinden von Pflanzen derselben Familie beigelegt. So in Neu-Granada der Rinde der *Macrosepis Trianae* Decaisne,<sup>2</sup> in den westlichen Cordilleren von Ecuador, wie H. G. Reichenbach zeigte, der von ihm neu aufgestellten *Marsdenia Condurango*.<sup>3</sup>

Ob nun die seit zehn Jahren nach Europa gekommene Droge immer oder auch nur vorzugsweise von *Gonolobus Cundurango* abstammte, muss dahin gestellt bleiben. Nach Triana's Ermittlungen ist dieses wahrscheinlich.<sup>4</sup>

Jedenfalls ist die gegenwärtig in Deutschland verbreitete Condurangorinde von gleichmässiger Beschaffenheit. Sie bildet graue, rinnenförmige Stücke von weniger als 1 Decimeter Länge, bis  $\frac{1}{2}$  Centimeter Dicke, welche gewöhnlich noch Korkschuppen tragen. Aus der grobgestreiften weisslichen Innenfläche treten gelbe Steinzellen und schwärzliche Milchröhren hervor. Auf dem Querbruche zeigen sich körnige gelbe Sclerenchymgruppen und Bastbündel; die innere Hälfte des Querschnittes ist feinstrahlig, besonders bei dicken Stücken.

1) *Journal de Pharm* XV. (1872) 345.

2) ebenda.

3) *Botanische Zeitung* 1872. 551.

4) vergl. weiter Flückiger, *Pharmakognosie*, zweite Auflage 1882, p. 554.



Die Condurangorinde ist von A. Vogl<sup>1</sup> und neuerdings von J. Möller<sup>2</sup> anatomisch untersucht worden. Da dieselbe nunmehr Aufnahme in die neue Pharmacopöe Deutschlands gefunden hat, so schien es mir von Interesse, gerade diejenige Rinde, welche zu der kurzen Beschreibung der Droge in der demnächst zu erwartenden Pharmacopöe gedient hatte, genauer zu vergleichen. Die nachstehende Beschreibung ihres Baues zeigt, dass die mir von dem pharmaceutischen Institute der Universität Strassburg zur Verfügung gestellten Stücke mit denjenigen übereinstimmen, welche die beiden eben genannten ausgezeichneten österreichischen Forscher geschildert haben. Angesichts der erneuten Wichtigkeit dieser Rinde sind vielleicht die wenigen Vervollständigungen, welche ich hiermit zu bieten im Stande bin, nicht unwillkommen.

Der Bau der Rinde ist folgender: Zu äusserst findet sich eine verschieden starke, etwa 10—15 Lagen zählende Korkschicht, die

Fig. 1.



Kork (Querschn.)

Fig. 3a. m

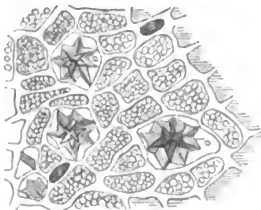
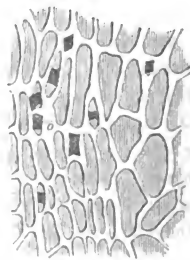


Fig. 2.



in ihrer Structur dem gewöhnlichen Korne entspricht (Fig. 1.) Unter dem Korne liegt eine ziemlich starke Schicht dickwandigen collenchymatischen Gewebes (Fig. 2), dessen Zellen vielfach wohl- ausgebildete rhombische Einzel- und Zwillingskrystalle *o* einschliessen; gleichzeitig finden sich in dem Collenchym einzelne Stärkekörner. Die Wandungen des nun folgenden primären Parenchyms (Fig. 3a.)

1) Zeitschrift des österreichischen Apotheker-Vereines 1872, 109, mit Abbild.

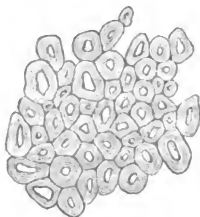
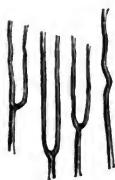
2) Anatomie der Baumrinden 1882, 173.

sind dünner; als Inhalt dieser Zellen nimmt man, ganz besonders in etwas älteren Rinden, grössere Stärkekörner in reichlicher Menge wahr, ebenso zahlreiche, meist einzeln in den Zellen liegende Krystalldrüsen von Calciumoxalat (Fig. 3 a. o) und vereinzelte, ziemlich weite, hin und hergebogene, einfach verzweigte Milchsafröhren (Fig. 3 a. m, Fig. 3 b.). Innerhalb des primären Rinden-

Fig. 4 b.

Fig. 4 a.

Fig. 3 b.



parenchyms liegen in ziemlich regelmässigen Abständen Gruppen von farblosen sclerotischen Fasern (Fig. 4 a. und 4 b.); diese Fasern haben meist ein enges Lumen und sind sehr lang gestreckt. Noch im primären Rindenparenchym, an der Grenze des Bastes, finden sich ebenfalls in ziemlich regelmässigen Abständen Nester von grossen, stark verdickten, grobgetüpfelten, gelben Steinzellen (Fig. 5.) In den älteren Rindenstücken liegen solche Steinzellen in 2 oder 3 lockeren Kreisen, während dann die sclerotischen Gruppen wenig oder gar nicht ausgebildet sind. Das zwischen beiden, resp. zwischen den verschiedenen Steinzellenkreisen, liegende Parenchym enthält zahlreiche, leicht an ihrem dunklen Inhalte kenntliche Milchsafröhren, Zellen mit Oxalatdrüsen und solche, die mit Stärke gefüllt sind; die Stärke ist wiederum besonders in älteren

Fig. 5.

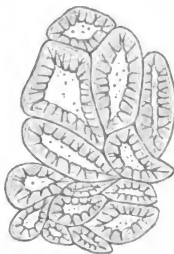


Fig. 6.

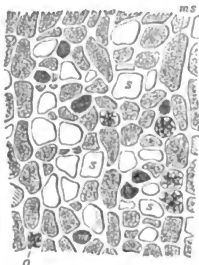
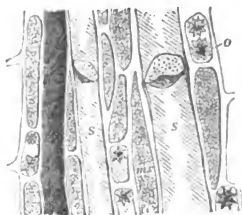


Fig. 7.



Rinden in grosser Menge vorhanden. Im Bast (Fig. 6) finden sich zahlreiche, meist einzelne oder zu 2 bis 3 vereinigte Reihen radial verlaufender grosser Zellen, welche Stärke enthalten, zuweilen unterbrochen von kleineren, Krystalldrusen enthaltenden Zellen. Zwischen diesen radialen Zellreihen (den Markstrahlen) finden sich, unregelmässig eingestreut, Milchsaftröhren und Siebröhren, einzeln oder auch zu kleineren Gruppen vereinigt und von kleineren parenchymatischen, stärkeführenden Zellen umschlossen. Fig. 7 zeigt diese Anordnung im Längsschnitt (*s* Siebröhren, *ms* Markstrahlen.)

## Zur Kenntniss des amerikanischen Storax.

Von F. A. Flückiger.

Der Storax des heutigen Handels, *Styrax liquidus* der Pharmacopöen, wird aus der Rinde von *Liquidambar orientalis* in jener eigenthümlichen Weise ausgesotten, welche Hanbury in seinen „Science Papers“ (1876), p. 127 — 150 auseinandergesetzt hat.

Der genannte Baum ist auf den südlichen Theil Kleinasiens und Nordsyriens beschränkt, während sein nächster Verwandter, *Liquidambar styraciflua*, das weite Gebiet von Guatemala und Mexico an durch die Südstaaten Nordamericas bis Illinois bewohnt und sich bei genauerer Nachforschung wohl noch erheblich weiter verbreitet erweisen dürfte. Der amerikanische Baum ist in vielen europäischen Gewächshäusern, auch hier und da in Parkanlagen in

Deutschland zu sehen und eigentlich nur durch unerhebliche Merkmale von dem orientalischen Storaxbaume verschieden. Die Blätter der *Liquidambar styraciflua* sind schärfer gesägt, am Grunde abgestutzt oder herzförmig, unterseits etwas bärtig. Die Blattspreite ist häufiger in 7, nicht nur in 5 Lappen getheilt und endlich pflegen die Fruchtsände kleiner zu sein als bei *Liquidambar orientalis*.<sup>1</sup>

Die Uebereinstimmung beider Bäume ist so gross, dass selbst gewiegte Botaniker wie Unger und Kotschy sich täuschen liessen. Bei ihrem Besuche auf Cypren trafen dieselben an der Nordküste der Insel, bei dem Kloster Antiphoniti, so wie auch im Süden, bei dem Kloster Neophiti, unweit Ktima oder Baffo, *Styrax*bäume, die sie anfangs für einheimisch hielten, später aber als *Liquidambar styraciflua* erkannten.

Nach der Entdeckung Americas waren die Spanier auf den balsamischen Harzsaft des dortigen Storaxbaumes aufmerksam geworden. Einer ihrer Schriftsteller, welcher sich besonders für die Naturproducte der Neuen Welt interessirte, Monardes, verglich den amerikanischen Balsam mit dem althergebrachten *Styrax liquidus* und berichtete, dass der erstere in Menge nach Spanien komme. Den Wohlgeruch des neuen *Styrax* leitete Monardes von einem Oele ab, welches sich nach längerem Stehen von dem Balsame scheide und auch abgepresst werden könne (*Styrol?*). Auch in andern Ländern Europas scheint der Storax der *Liquidambar styraciflua* eine Zeit lang eingeführt worden zu sein. Der Pariser Drogist Pierre Pomet erklärte 1694, dass der Balsam Neuspaniens (Mexicos) damals selten geworden sei. Noch im vorigen Jahrhundert war derselbe in Deutschland zu treffen, ist aber nunmehr längst aus dem Handel verschwunden.

Sehr gute und ziemlich reichliche Proben des Balsams von *Liquidambar styraciflua* sind 1878 von der Republik Guatemala an die Weltausstellung nach Paris gesandt worden, sie waren aber nicht käuflich zu erlangen, obwohl die Waare in Guatemala leicht zu haben ist. Ueber die Art der Gewinnung derselben fehlte in Paris jede Auskunft.

---

1) Flückiger, *Pharmakognosie des Pflanzenreiches* 1881, 123, wo auch die Quellenangaben für die nachstehenden Notizen.

In den Vereinigten Staaten scheint *Liquidambar styraciflua* nicht so häufig und namentlich weniger reich an Balsam zu sein. Wo man dort dem Baume Storax abgewinnen kann, giebt letzterer ein als „Sweet gum“ namentlich bei Kindern sehr beliebtes Kaumittel ab. Im Handel findet sich „Sweet gum“ immer verfälscht vor; man hilft ihm gewöhnlich mit Benzöë nach. Von amerikanischen Forschern, z. B. William Procter und Harrison, welche in der Lage waren, sich reine Proben des Sweet gum zu verschaffen, ist schon längst nachgewiesen worden, dass dieses balsamische Exsudat, wie der kleinasiatische *Styrax liquidus*, Zimmtsäure, Styracin, auch wohl Styrol enthält. Sweet gum ist zwar härter als *Styrax liquidus*, aber die eben erwähnte Droge aus Guatemala sieht der kleinasiatischen gleich.

Es war daher von besonderem Werthe, eine zuverlässig reine Probe Sweet gum in derselben Weise eingehender Untersuchung und Vergleichung unterworfen zu sehen, wie es mit Bezug auf den kleinasiatischen *Styrax liquidus* Seitens des Herrn Prof. Dr. W. von Miller geschehen war. Die zu dessen Verfügung gestellte Probe ist auf meinen Wunsch durch gütige Vermittelung meines Freundes Dr. Squibb in Brooklyn, N. Y., von den Herren Wallace Brothers in Statesville, Nord-Carolina, besorgt worden.

---

## Untersuchung des amerikanischen Storax.

Von W. von Miller.

Im Anschlusse an meine frühern Arbeiten über den kleinasiatischen Storax<sup>1</sup> habe ich, der Anregung des Herrn Prof. Flückiger entsprechend, dem mir von ihm zur Verfügung gestellten Balsam der *Liquidambar styraciflua* eine nähere Untersuchung gewidmet. Derselbe ist eine dunkelbraune, feste, Kautschuk ähnliche Masse, woraus sich schon a priori ergibt, dass Styrol und flüssige Ester in erheblicher Menge nicht vorhanden sein können. Gleichwohl liess sich durch Wasserdampf ein gelbliches Oel übertreiben, das im Geruch die grösste Aehnlichkeit mit Styrol aus dem asia-

---

1) Liebig's Annalen 188, p. 184.

tischen *Styrax* zeigte. Die Bestimmung seines optischen Drehungsvermögens verdanke ich der Freundlichkeit des Herrn Professor Landolt.

- a) Beobachteter Drehungswinkel für eine Flüssigkeitssäule von 1,0002 decim. Länge bei der Temp. 20° und bei Natronlicht betrug 16° 33' nach rechts.
- b) Das spec. Gew. bei der Temp. von 20° bezogen auf Wasser von 4° betrug 0,8751.

Hieraus ergibt sich das spec. Drehungsvermögen

$$[\alpha] = \frac{16,33}{1,0002 \cdot 0,8751} = + 18^{\circ} 66'.$$

Die bisher untersuchten *Styrole* drehten nach links in den Grenzen von 0,6 — 38,03°.

Der Siedepunkt dieses *Styrols* lag bei 140 — 150°, die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

	I.	II.	berechnet für <i>Styrol</i>
C =	87,28	87,18	92,31
H =	10,78	10,68	7,69

Daraus ergibt sich, dass hier wie bei allen übrigen *Storax*sorten nicht reines *Styrol* vorlag, sondern ein Gemisch mit einem sauerstoffhaltigen Körper, den *van Hoff*<sup>1</sup> *Styrocampfen* genannt hat und dem, wie er glaubt, das Drehungsvermögen zukommt, welches *Berthelot*<sup>2</sup> dem *Styrol* vindicirt wissen will. Ich hatte schon früher<sup>3</sup> die Untersuchung der Beimengungen des *Styrols* aus *Storax* unternommen, sie wurde aber durch eine Publication Herrn *Krakaus*<sup>4</sup> über denselben Gegenstand unterbrochen und seit der Zeit erwarte ich von diesem Forscher mit Spannung die Lösung dieser Frage.

Ich habe das *Styrol* aus dem amerikanischen *Storax* auch bromirt und Bromstyrol vom Schmelzp. 73° bekommen, daneben entstanden bromhaltige Oele, die wegen ihrer geringen Menge nicht untersucht werden konnten. Ein Theil des *Styrols* wurde in eine Röhre eingeschlossen und wochenlang bei 100° und darüber erhitzt.

1) Berichte d. deutsch. chem. Gesellschaft. Bd. IX. p. 2.

2) *Compt. rendus* LXIII, 818. LXXXII. 441.

3) Bericht. d. d. chem. Ges. Bd. XI. p. 1450.

4) Ebenda, p. 1259.

Es polymerisirte sich indess nicht, dagegen hatte sich beim Destilliren des Styrols ein kleiner Theil in Metastyrol verwandelt. Aus alldem ergibt sich, dass die sämmtlichen bis jetzt untersuchten Storaxsorten ein und dasselbe Styrol enthalten haben, welches indess mehr oder weniger von einem das polarisirte Licht drehenden, sauerstoffhaltigen, nach Terpenthinöl riechenden Liquidum begleitet ist.

Eine Zusammenstellung der Eigenschaften des Styrols von Liquidambar styraciflua mit dem Styrol von Liquidambar orientalis (bezogen von Kahlbaum) ergab:

Styrol des Storax von Liquidambar styraciflua

Spec. Gew. bei  $0^{\circ}$  = 0,8969

Siedepunkt  $140 - 150^{\circ}$

optisches Drehungsvermögen  $+ 18^{\circ}, 66'$

Analyse C = 87,28 H = 10,78

Schmelzpunkt d. Bromürs =  $73^{\circ}$

Styrol des Storax von Liquidambar orientalis.

Spec. Gew. bei  $0^{\circ}$  = 0,8978

Siedepunkt zum grössten Theile bei  $140 - 150^{\circ}$

opt. Drehungsvermögen —  $38^{\circ}, 03$

Analyse C 88,45 H 10,51

Schmelzp. d. Bromürs =  $75^{\circ}$  (Elem. Analyse C = 36,01 H = 3,52.)

Die Untersuchung der übrigen Bestandtheile des Storax geschah in der Weise, welche ich Lieb. Annal. Bd. 188. pag. 199 beschrieben habe. Es liess sich keine Benzoësäure, wohl aber freie Zimmtsäure vom Schmelzp.  $133^{\circ}$  nachweisen.

Von den vorhandenen Estern liess sich Styracin isoliren und in prachtvollen Krystallen vom Schmelzp.  $44^{\circ}$  erhalten. Es wurde zu seiner weiteren Identificirung in das Bromür übergeführt, welches bei  $151^{\circ}$  schmolz und bei der Analyse folgende Zahlen gab:

gefunden	berechnet für $C^{15}H^{16}Br^2O^2$
C = 51,34	51,00
H = 4,34	3,80

Neben Styracin fand sich in geringer Menge ein schwerflüssiges gelbes Oel, welches offenbar die flüssigen Ester repräsentirte; als solche konnten nach den bisherigen Untersuchungen die Zimmtsäureester des Aethyl-, Benzyl- oder Phenylpropylalkohols angenommen werden. Es war nicht möglich, diese öligen Ester von beigemischtem Styracin zu befreien und ich musste daher ihren

Charakter auf einem Umwege durch Verseifung und Untersuchung der hiebei entstehenden Alkohole festzustellen suchen. Zum Nachweis von Zimmtsäureäthylester verseifte ich einen Theil des Oels mit wässrigem Kali, konnte indess unter den Verseifungsproducten keinen Aethylalkohol finden; einen anderen Theil verseifte ich mit alkoholischem Kali und unterwarf die gewonnenen Alkohole der fractionirten Destillation. Beim Siedepunkt des Benzylalkohols ( $207^{\circ}$ ) destillirte nichts, es war demnach kein Zimmtsäurebenzylester vorhanden gewesen, dagegen destillirte ein grosser Theil bei  $230-240^{\circ}$ , ein anderer gegen  $250^{\circ}$ . Aus der Fraction  $230$  bis  $240^{\circ}$  liess sich mit Leichtigkeit eine Fraction vom constanten Siedepunkt  $235-236^{\circ}$  isoliren. Dieser Siedepunkt ergab, wie auch die nachfolgende Analyse, die Anwesenheit von Phenylpropylalkohol.

gefunden	berechnet in $C^9H^{12}O$
C = 79,25	79,41
H = 8,81	8,82.

Die Fraction vom Siedepunkt  $250^{\circ}$  enthielt den Zimmtalkohol, der auch schon in seiner Verbindung mit Zimmtsäure als Styracin nachgewiesen worden war.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dass in dem untersuchten Storax ausser Styracin nur Zimmtsäurephenylpropylester anwesend waren, Zimmtsäureäthylester dagegen und Zimmtsäurebenzylester fehlten.

Es erübrigte noch den Nachweis von Storesin zu erbringen, eine Verbindung, die sich auch begleitet von einer an der Luft rasch dunkelnden Harzsäure vorfand. Da der Charakter des Storesins<sup>1</sup> noch nicht genügend aufgeklärt ist, so musste sich hier die Untersuchung auf eine Vergleichung mit den Storesinen der bis jetzt untersuchten Storaxsorten beschränken. Es wurde der Charakter einer Phenolart constatirt, eine Kaliverbindung des Phenols dargestellt und hier wie in allen übrigen Reactionen eine ausserordentliche Aehnlichkeit des Storesins dieser Storaxsorte mit den Storesinen des Balsams von Liquidambar orientalis festgestellt.

München, Juli 1882.

1) Körner, „Ueber Storesin und seine Derivate.“ Inauguraldissertation. München 1878.



## Ueber den Stärkemehl-Gehalt der Radix Belladonnae.

Von Hermann Werner, Apotheker in Breslau.

Im Anschluss an die Arbeit des Herrn Fr. Budde — nicht Buddel, wie irrthümlich geschrieben — im Archiv der Pharmacie XVII. Band. 6. Heft. „Bedeutung des Stärkemehl-Gehalts der Radix Belladonnae“ dürften vielleicht folgende Mittheilungen nicht ganz ohne Interesse sein.

Angeregt durch die früher mehrfach ausgesprochene Behauptung: die Radix Belladonnae sei nicht echt, wenn sie kein Amylum enthalte, bemühte ich mich im vergangenen Jahre durch die Güte des Herrn Apotheker Grieger in Zobten a/Berge, welchem ich hier für seine freundliche Unterstützung meinen verbindlichsten Dank ausspreche, von Zeit zu Zeit frische Pflanzen von Atropa Belladonna vom Zobtenberge zu erhalten. Die Anwesenheit der Blätter hielt ich deshalb für nöthig, um die Gewissheit zu haben, auch die wirkliche, officinelle Droge zu untersuchen. Jede Sendung enthielt etwa 4 Kilog. frischer, theils junger, theils älterer Pflanzen.

Die erste Sendung kam am 24. Mai 1881. Fast sämtliche Wurzeln, sehr wenige ältere ausgenommen, welche nur eine sehr schwache Reaction auf Amylum gaben, waren vollständig frei von Amylum, trotzdem die Blätter unzweifelhaft bewiesen, dass ich es mit Atropa Belladonna zu thun hatte. Die Schnittfläche der frischen Wurzel blieb nach dem Betupfen mit Jod vollkommen weiss; auch durch die Lupe war nicht ein blaues Pünktchen zu erkennen.

Sendung vom 21. Juni 1881. Die jüngeren Wurzeln gaben dem blossen Auge keine sichtbare Reaction mit Jod, obwohl das Mikroskop bei 360facher Vergrösserung in manchen Zellen vereinzelte Körnchen erkennen liess, welche mit den Amylum-Körnern der Zellen älterer und stärkerer Wurzeln gleiches Ansehen hatten. Aeltere Wurzeln gaben mit Jod eine schwache Reaction. Alle Stärkekörner färbten sich beim Zusatz von Jod nicht sofort; ein grosser Theil erst allmählich. Der Uebergang von weiss nach hellblau bis dunkelblau war sehr deutlich zu beobachten. Hierbei war es auffallend, dass die grösseren Körner sich färbten, die kleineren hingegen ungefärbt blieben. Diese Erscheinung trat im

Centrum, in der Markschrift am stärksten hervor und nahm nach der Rinde zu an Intensität ab. Soll hier angenommen werden, dass die Stärkekörner, da die Wurzel vom Kraut getrennt, also diesem zum Wachsthum nicht weiter behilflich sein konnte, durch die Function der Wurzel vor den Augen des Beobachters sich weiter entwickelten?

Sendung vom 12. Juli 1881. Mit Ausnahme der feinsten Wurzelfasern war überall reichlich Amylum zu erkennen.

Sendung vom 10. October 1881. In allen Theilen der Wurzel reichlich Amylum.

Am 28. November 1881 bekam ich die letzte Sendung. Das Kraut war schon zum grössten Theil verwelkt, die Wurzeln gaben aber in allen Theilen mit Jod starke Blaufärbung.

Es erscheint also die Annahme gerechtfertigt, dass, wie so viele andere Pflanzen auch die Atropa Belladonna zur Zeit der Fruchtreife ihre Ueberproduction in Stärkemehl umsetzt, und in der Wurzel ablagert. Dieses dient im nächsten Frühjahr zur Ernährung der Pflanze und wird vollständig aufgezehrt; bis die Pflanze nach vollkommener Ausbildung zur Bildung neuer Vorräthe von Stärkemehl schreitet.

Behufs Feststellung dieser Annahme wurde von der letzten Sendung durch gütige Vermittelung des Königlichen Inspectors des botanischen Gartens Herrn Stein sechs Pflanzen in Töpfe gesetzt, und im botanischen Garten in freier Luft ohne besondere Pflege während des Winters hingestellt. Der Winter von 1881 bis 1882 war sehr mild, und die Pflanzen begannen zeitig zu treiben.

Am 27. Januar 1882 wurde eine Pflanze aus dem Topf herausgenommen, und deren Wurzel auf Stärkemehl untersucht; es zeigte sich seit dem 28. November v. J. ein merklicher Rückgang. Eine zweite Pflanze wurde am 17. April 1882 untersucht, und eine weit geringere Jodreaction gefunden, als am 27. Januar. Die untersuchte Pflanze wurde, in der Absicht sie ins Land zu setzen, in feuchte Sägespäähne gelegt. Als ich zehn Tage später, also am 27. April wieder die Pflanzen controlirte, fand ich dieses Exemplar noch in den Sägespäähnen steckend, lebend an, ja sogar, wenn auch wenig, weiter entwickelt, doch weit genug, um eine weitere Abnahme an Amylum constatiren zu können. Seit dem 17. April schien die Sonne sehr warm, und eine der Belladonna-Pflanzen

war in diesen zehn Tagen soweit vorgeschritten, dass deren Blätter wohl an 20 Ctm. lang gewesen sein konnten. Auch die Wurzeln hatten schon junge Fasern getrieben. Bei der Prüfung der Wurzel blieb die Schnittfläche auf Zusatz von Jod vollkommen weiss, auch die Lupe liess kein Amylum erkennen. Nur bei Anwendung des Mikroskops wurden in der nächsten Nähe der Rindenschicht sehr vereinzelt noch übrig gebliebene blaue Körnchen beobachtet. Das Amylum ist also durch den erneuten Vegetationsprocess vollständig absorbiert worden.

Das Resultat einer am 19. Mai 1882 untersuchten Pflanze war dasselbe, wie am 27. April. In dieser Zeit hatten wir vielfach unfreundliches Wetter. Diese Pflanze wurde in der Absicht, sie später einer wiederholten Untersuchung zu unterziehen, wieder in den Topf gepflanzt. Diese Untersuchung fand am 23. Juni 1882 statt, als die Pflanze bereits im Abblühen begriffen war. Als Prüfungsobject wurde die am 19. Mai angeschnittene, und eine neue Wurzel benutzt. Beide gaben gleich starke Reaction auf Amylum.

Die Atropa Belladonna hat also das im vergangenen Sommer aufgespeicherte Stärkemehl bis zum Beginn der Blüthe consumirt, und reproducirt, und sammelt von da ab in der Wurzel von Neuem, um dadurch den Wachsthumprocess im nächsten Frühjahr möglich zu machen.

Wenn die heut untersuchte Pflanze ein von der am 21. Juni v. J. gesammelten, ein so verschiedenes Resultat gab, so ist zu berücksichtigen, dass wir in diesem Jahre, wie bereits oben erwähnt, ein aussergewöhnlich zeitiges Frühjahr hatten, und die Pflanzen im botanischen Garten sich in geschützter Lage befanden, bei Trockenheit auch gegossen wurden; wogegen wir im vergangenen Jahre ziemlich spät warmes Wetter bekamen, die Pflanzen auf dem Zobtenberge wild wuchsen, und dort den rauen Winden ausgesetzt waren.

Soll also Radix Belladonnae reich an Stärkemehl sein, muss sie frühestens von der im Abblühen begriffenen Pflanze gesammelt werden.

Breslau im Juli 1882.

## Ueber die Fortschritte der Bacterien-Forschung.

Von G. Marpmann, Apotheker in Esens.

### II.

Seit dem Niederschreiben meines ersten Referates über dieses Thema sind ungefähr zwei Jahre verflossen. Inzwischen sind verschiedene wichtige Arbeiten bekannt geworden und manche damals offene Fragen ihrer Lösung weiter entgegengeführt.

Zu diesem zweiten Referat veranlasst mich ausserdem die günstige Aufnahme, welche den früheren beiden Artikeln zu Theil wurde. Beide wurden von den Industrieblättern — leider mit vielen Druckfehlern — abgedruckt, ausserdem ins Englische und durch Herrn Prof. Landerer ins Griechische übersetzt. Diese Thatsachen beweisen wohl das Bedürfniss dieser Referate, bedingt durch das tiefe Eingreifen der Bacterienfrage in die gesammte Naturwissenschaft.

In seiner Festrede zur Feier des 75jährigen Bestehens der Schlesischen Gesellschaft für vaterländische Cultur besprach Prof. Dr. F. Cohn das Wesen der Bacterien mit folgenden Worten: Nach der alten Mythe schuf der Gott des Lichts die Welt des Lebens, die Menschen, Thiere und Pflanzen, damit sie im Angesicht der Sonne sich ihres Daseins freuen; aber der böse Feind, der Gott der Finsterniss, erschuf seine Dämonen, welche unablässig bemüht sind, Alles, was da lebet, zu bekämpfen und zu vernichten. Seit einer Reihe von Jahren haben wir diese unsichtbaren Zerstörer genauer kennen gelernt: es sind unscheinbare, licht- und farblose Körperchen, Kügelchen, Stäbchen, Fäden von ausserordentlicher Kleinheit, die mit solch unglaublicher Geschwindigkeit sich vermehren, dass sie, wenn sie allein auf der Welt existirten, in kurzer Zeit den ganzen Weltraum ausfüllen könnten.

Diese Wesen, Bacterien oder Spaltpilze genannt, nehmen, wo immer aus einem Thier oder einer Pflanze das Leben entwichen ist, Besitz von denselben, um den ihnen anheimgefallenen Leib durch Verwesung zu zerstören. Sie verderben die Speisen, machen die Milch sauer, Bier und Wein kahmig, sie vergiften das Trinkwasser, sie erfüllen die Luft mit schädlichen Miasmen. Selbst in den Körper lebender Menschen und Thiere suchen sie einzudringen, sie beginnen den Kampf mit der Lebenskraft, die ihr Dasein zu vertheidigen sucht. Nur zu oft tragen sie den Sieg davon!“

Im Verlauf seiner Rede erwähnt Herr Prof. Cohn, wie schon Göthe „mit prophetischem Geiste“ diese Wesen schildert, wenn er seinen Wagner sagen lässt:

„Berufe nicht die wohlbekannte Schaar,  
die strömend sich im Dunstkreis überbreitet,  
dem Menschen tausendfältige Gefahr  
von allen Seiten her bereitet.  
Von Norden dringt der scharfe Geisterzahn  
auf Dich herbei mit pfeilgespitzten Zungen,  
von Morgen ziehn vertrocknend sie heran  
und nähren sich von Deinen Lungen;  
wenn sie der Mittag aus der Wüste schickt,  
die Gluth auf Gluth auf deinen Scheitel häufen,  
so bringt der West den Schwarm der Dich erquickt,  
um Dich und Feld und Aue zu ersäufen.“

### I. Untersuchungsmethoden.

Die gelungene Reincultur von Micrococcen durch Ogston wurde schon im vorigen Referat erwähnt. Ogston cultivirte Micrococcen auf Hühnereiern. Salomonsen<sup>1</sup> gelang es, Reinculturen verschiedener Bakterien in Nährflüssigkeiten zu gewinnen. Derselbe füllte Capillarröhren mit defibrinirtem Ochsenblut. Die sich bildenden Fäulnissflecke wurden in einem Aufguss von Ochsenfleisch gezüchtet. Salomonsen erhielt, selbstverständlich bei Beobachtung aller nothwendigen Vorsichtsmaassregeln, die in dem erwähnten Artikel angegeben sind, entschiedene Reinculturen. Auch Koch erhielt Reinculturen durch Züchtung der Tuberkel-Bakterien auf besonders präparirter Nährstoffgallert.

Die Reinculturen bilden bekanntlich den Hauptausschlag zur Entscheidung der Constanz der Art; alle derartige Versuche führen dem Ziele näher. Es gehören hierher auch die Impfversuche mit lebenden Thieren, welche im vorletzten Abschnitt noch näher besprochen werden. So viel steht bis jetzt fest, dass durch glaubwürdige Versuche der Uebergang einer Species in die andere nicht erwiesen ist. Ob die aufgestellten Arten dagegen alle „echt“ sind, darüber müssen weitere Versuche entscheiden.

Die mikroskopischen Untersuchungsmethoden haben durch Koch<sup>2</sup> specielle Erweiterungen erfahren, obschon im Princip an dessen Methode nichts zu verbessern ist.

1) Botan. Zeitung. 1880. S. 482.

2) Berliner klinische Wochenschrift. No. 15.

Koch gelangte bei seinen Untersuchungen über die Tuberculose zu folgendem Verfahren:

„Die Untersuchungsobjecte werden in der bekannten, für Untersuchungen auf pathogene Bacterien üblichen Weise vorbereitet und entweder auf dem Deckglas ausgebreitet und getrocknet, oder nach Erhärtung in Alkohol in Schnitte zerlegt. Die Deckgläschen oder Schnitte gelangen in eine Farblösung von folgender Zusammensetzung: 200 C. C. destillirtes Wasser werden mit 1 C. C. einer gesättigten alkoholischen Methylen-Blaulösung vermischt, umgeschüttelt und erhalten dann unter wiederholtem Schütteln noch einen Zusatz von 0,2 C. C. einer 10 % Kalilauge. Diese Mischung darf selbst nach tagelangem Stehen keinen Niederschlag geben. Die Objecte bleiben in derselben 20 bis 24 Stunden. Durch Erwärmen der Farblösung auf 40° C. im Wasserbade kann diese Zeit auf  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde abgekürzt werden.

Die Deckgläschen werden hierauf mit einer concentrirten wässrigen Lösung von Vesuvín, welche vor jedesmaligem Gebrauch zu filtriren ist, übergossen und nach 1 bis 2 Minuten mit destillirtem Wasser abgespült. Wenn die Deckgläschen aus dem Methylenblau kommen, sieht die ihnen anhaftende Schicht dunkelblau aus und ist stark überfärbt; durch die Behandlung mit dem Vesuvín geht die blaue Farbe derselben verloren und sie erscheint schwach braun gefärbt. Unter dem Mikroskop zeigen sich nun alle Bestandtheile thierischer Gewebe, namentlich die Zellkern- und deren Zerfallsproducte braun, die Tuberkelbacterien dagegen schön blau gefärbt.

Auch alle anderen, von Koch darauf hin untersuchten Bacterien, mit Ausnahme der Leprabacillen, nehmen bei diesem Färbungsverfahren eine braune Farbe an. Der Farbencontrast zwischen dem braun gefärbten Gewebe und den blauen Tuberkelbacterien ist so auffallend, dass letztere leicht zu erkennen sind.

## II. Systematik.

Die Stellung der Schizomyceten im Naturreich ist immer noch keine fest anerkannte. Das Protisten-Reich Haeckels zählt unter den Botanikern wenig Anhänger. Dagegen ist die Eintheilung der Thallophyten von Cohn<sup>1</sup> mit einigen Abänderungen von den

1) Cohn, Untersuchungen über Bacterien. Beiträge z. Biolog. d. Pf.  
Arch. d. Pharm. XX. Bds. 9. Hft.

neueren Lehrbüchern der Botanik — mit Ausnahme von Karsten — angenommen. Danach müssen wir das Pilzreich als einen Abkömmling von den Algen betrachten und die Schizomyceten mit den Cyanophyceen an die Spitze — das heisst die am niedrigsten entwickelte Stufe — der Algen stellen. Diese Annahme hat eine Stütze durch die Untersuchungen von Kühn<sup>1</sup> über Phyllosiphon Arisari und Just<sup>2</sup> erhalten. Diese Untersuchungen ergaben das Bestehen „echt parasitischer Algen.“

Neuere systematische Arbeiten sind zu erwähnen: de Bary,<sup>3</sup> Systematik der Thallophyten und Gobi<sup>4</sup>, Grundzüge einer systematischen Eintheilung der Glucophyten, (Thallophyten. Endl.)

Wenn wir nun auch in manchen Fällen zweifelhaft sind, ob die Schizomyceten zu den Monoren resp. einzelligen Infusorien, oder zu den Pilzen, oder zu den Algen gezählt werden müssen, so ist die Gliederung dieser Classe in Gattungen doch eine feste, das heisst unseren jetzigen Kenntnissen entsprechende, unsicher wird dagegen wieder die Abgrenzung der festen Art.

Vielleicht ist dem Einem oder Anderen eine Uebersicht der Gattungen erwünscht, welche eine gedrängte Uebersicht über das Schizomyceten-Reich abgibt. Die Zusammenstellung ist nach Winter in Rabenhorst's Cryptogamenflora. Heft 1.

#### Schlüssel zum Bestimmen der Gattungen.

1. Zellen kuglich oder eiförmig 2.
- - kürzer oder länger cylindrisch 5.
- - lanzettförmig, flach bandartig, spiralig  
gewunden . . . . . Spiromonos.
2. - isolirt oder kettenförmig verbunden  
oder zu gestaltlosen Schleimmassen  
vereinigt . . . . . Micrococcus.
- - in grösserer Zahl zu bestimmt um-  
grenzten Colonien vereinigt 3.
3. Colonien hohl mit einfacher peripherischer  
Zellschicht . . . . . Cohnia.
- - solid, durchweg von Zellen erfüllt 4.

1) Kühn, Sitzungsbericht d. Naturf. Ges. in Halle. 1879.

2) Just, Botanische Zeit. 1882. No. 1.

3) de Bary, Bot. Zeit. 1881. No. 1.

4) Gobi, Bot. Zeit. 1881. No. 31 und 32.

4. Zellen in geringerer, aber bestimmter Zahl  
zu regelmässigen Familien verbunden Sarcina.
- - in grosser, unbestimmter Zahl zu un-  
regelmässigen Colonien vereinigt . Ascococcus.
5. - kurz cylindrisch, einzeln oder zu zweien  
oder wenigen locker zusammen-  
hängend . . . . . Bacterium.
- - länger cylindrisch, zu Fäden verbunden 6.
6. Fäden isolirt oder verfilzt 7.
- - in rundliche Gallertmassen eingeschlos-  
sen . . . . . Myconostoc.
7. - unverzweigt 8.
- - mit scheinbarer Astbildung . . . . Cladothrix.
8. - grade 9.
- - spiralig gewunden und gekrümmt 11.
9. - deutlich gegliedert, kürzer . . . . Bacillus.
- - meist undeutlich gegliedert, lang 10.
10. - sehr dünn . . . . . Leptothrix.
- - dicker . . . . . Beggiatoa.
11. - kurz, mit wenigen Windungen oder  
einfach gekrümmt, starr . . . . Spirillum.
- - länger, mit zahlreichen Windungen,  
flexil . . . . . Spirochaeta.

Es wurde bereits erwähnt, dass bis jetzt keine authentischen Versuche vorliegen, welche den Uebergang einer dieser Arten in eine andere beweisen. Veröffentlicht sind allerdings verschiedene Versuche, die diesen Beweis liefern sollten, doch lassen sich dabei Einwendungen entweder gegen das Experiment oder gegen die Beobachtung machen.

Z. B. impfte Fokker<sup>1</sup> Thiere mit Milzbrand Virus und fand, dass Mäuse oftmals an Septicaemie starben, aber keine Bakterien, dagegen viele Micrococcen enthielten. Man könnte den Uebergang der Bakterien in Micrococcen allerdings vermuthen, aber diese Annahme ist viel gewagter und entspricht dem heutigen Stande der Wissenschaft viel weniger als die Vermuthung, dass bei dem Experiment Keime von Micrococcen mit eingepflanzt sind. Fokker bekam das Milzbrandgift einmal von Bollinger — Blut auf Lein-

1) Fokker, Virchow's Archiv. Bd. 88. Heft 1.



wandlappchen eingetrocknet, — das andere Mal von Koch — mit *Bacillus anthracis* imprägnirte Seidenfäden.

Die Seitenfäden brachte er in eine 1 % HCl-Lösung und impfte nach 2, 4 und 6 Tagen je einer Maus einen Faden unter die Rückenhaut. Die 3 Mäuse starben nach 4, 3 und 2 Tagen, mit kleinen Milzen und wenigen Stäbchen. Nun wurden zwei Fäden in 2 % HCl macerirt und nach 2 Tagen je einer Maus eingepft.

Die eine starb nach 2 Tagen an gewöhnlichem Milzbrand, die andere nach 4 Tagen. Die Milz der letzteren war klein und enthielt nur wenige Stäbchen. Milz und Leber aber sehr viele Micrococcen. Zwei von letzter geimpfte Mäuse starben nach 24 Stunden an classischem Milzbrand.

Diese Resultate sind allerdings paradox, berechtigen uns aber doch nicht zu dem Schlusse, dass spec. Bacterien in spec. Micrococcen übergehen und umgekehrt. Die Milzbrandbacillen halten sich, wie Pasteur nachgewiesen hat, 12 Jahre und länger. Dass auf der anderen Seite Uebergänge von einer Art in die andere stattfinden können, wird wohl Niemand bezweifeln, dieses entspricht der Darwin'schen Theorie vollständig, und kommt im ganzen Naturreiche vor. Viele Ascomyceten schnüren z. B. unter Umständen ihre Sporen an Basidien ab, — daraus hat aber noch keiner gefolgert, dass die Basidiomyceten durch besondere Lebensbedingungen aus Ascomyceten umgebildet werden. Nennen wir diese Uebergänge — Atavismus oder Pleomorphismus oder anders — es sind und bleiben Specialismen, die uns die Zusammengehörigkeit verschiedener Arten erkennen lassen. Es kann demnach die Hypothese Naegelis — die neben anderen veralteten Ansichten auch von Karsten in seinem neuesten Lehrbuch gebracht wird —, dass die Formen der Bacterien durch äussere Lebensbedingungen gebildet wurden, nie richtig sein. Im Gegentheil lehren uns gerade die einfachsten Gährungsbacillen, dass ihre äussere Form gar nicht unterschieden werden kann, und dass dieselben in ihrer Wirkung doch ganz verschieden sind. Aus diesem Grunde ist die Eintheilung in Pigment- und Ferment-Bacterien nur eine oberflächliche.

Die Form der lebenden Organismen hat sich bereits in dem Maasse den Lebensbedingungen angepasst, dass die organische Welt auf uns einen ziemlich vollkommenen Eindruck machen muss. Das Leben springt nicht heute in diese und morgen in

eine andere Gestalt. Eine Bildung neuer Arten kommt in der Natur heute selten vor, und diese entstehen auch überhaupt so langsam, durch Zusammenhäufen ganz kleiner Abweichungen, dass wir die Entstehung selten verfolgen können. Künstlich erzeugte Hybriden gehen, sich selbst überlassen, meistens nach einigen Generationen auf die Stammform zurück. Aus diesen Gründen sind wir wohl berechtigt, eine gewisse Constanz der Art annehmen zu dürfen.

Und deshalb müssen auch die Bacterien, welche durch Form und chemische Wirkung differencirt sind, als verschiedene Arten betrachtet werden, und sind die gegentheiligen Behauptungen mit Misstrauen aufzunehmen.

### III. Physiologie.

Ueber die Lebenserscheinungen der Bacterien liegen sehr weittragende Beobachtungen von Engelmann<sup>1</sup> vor. Dieser benutzte die beweglichen Bacterien als Reagens auf freien Sauerstoff und untersuchte mit dieser Reaction die Sauerstoff-Ausscheidung verschiedener Chlorophyll-haltender Pflanzen und Thiere. Die Experimente werfen aber so entschiedene Streiflichter auf die ganze Bacterien-Frage, dass dieselben wohl etwas näher besprochen werden müssen.

„Bringt man in einen an bewegungsfähigen Bacterien reichen Tropfen einige grüne Zellen z. B. *Euglena viridis*, Stückchen von Fadenalgen oder einige braune Diatomeen, auf den Objectträger, bedeckt mit dem Deckglas und stellt eine solche grüne — chlorophyllhaltende Zelle im erleuchteten Gesichtsfeld des Mikroskops bei 2 — 300mal. Vergrößerung ein, so sieht man, wie sich in kurzer Zeit lebhaft schwärmende Bacterien um diese Zellen anhäufen. Dieselben bleiben hier noch in lebhaftester Bewegung, wenn an allen übrigen Stellen im Tropfen bereits völliger Stillstand eingetreten ist. Lässt man dagegen in der Glaskammer durch die lebhaft beweglichen Bacterienschwärme einen Strom Wasserstoff durchstreichen, so hört momentan die Bewegung auf. Diese kann durch Zutritt von Luft sofort wieder in Thätigkeit gesetzt werden.

---

1) Neue Methode zur Untersuchung der Sauerstoffausscheidung pflanzlicher und thierischer Organismen von Th. W. Engelmann. Botan. Zeitung. 1881. No. 28.

Verdunkelt man das Gesichtsfeld (in dem Bacterien mit grünen Algen enthalten sind) so weit, dass die schwärmenden Bacterien noch deutlich sichtbar sind, so stellen letztere bald ihre Bewegungen ein und bleiben still am Ort liegen oder zerstreuen sich allmählich durch Molecularbewegung in der umgebenden Flüssigkeit. Lässt man jetzt wieder volles Licht einfallen, so beginnen plötzlich die hin- und herschiessenden Bewegungen im Umkreis der chlorophyllhaltigen Zelle aufs Neue.

E. giebt nun folgende Erklärung für diese Erscheinungen: Die chlorophyllhaltigen Zellen scheiden im Lichte Sauerstoff ab und dieser ist es, der die Bacterien veranlasst sich zu bewegen und an der Sauerstoffquelle sich anzusammeln. Im Dunkeln hört die Sauerstoffausscheidung auf und der, in Folge des raschen Sauerstoff-Verbrauchs der Bacterien jetzt eintretende Sauerstoffmangel macht der Bewegung ein Ende.

Ueber die Bewegungen der Bacterien sagt E.: Wer die Bewegung der Bacterien, namentlich bei starker Vergrösserung genau studirt hat, der wird sich nicht verhehlen können, dass sie so entschieden den Schein willkürlicher, intelligenter Bewegung erwecken, wie nur irgend welche Bewegungen von Microorganismen entschieden thierischer Art. Dies zusammengenommen mit dem enormen Sauerstoffbedürfniss und der starken  $\text{CO}^2$ -Ausscheidung, weist den beweglichen Bacterien mit noch grösserer Bestimmtheit einen Platz unter den „beseelten“ thierischen Wesen an, als ihre morphologischen Beziehungen sie den pflanzlichen Organismen zuordnen.“

Stellen wir diesen Ergebnissen die Pasteur'schen Untersuchungen über das Leben des *Vibrio butyrique* — *Bacillus amylobacter*, van Tieghem — ohne Luft an die Seite, so gewinnt die schon im vorigen Bericht erwähnte Eintheilung der Bacterien in Aerobien und Anaerobien eine weitere Stütze.

Jedenfalls gehören die beweglichen Bacterien zu den Aerobien und bedürfen zu ihrem Lebensprocess eine bedeutende Zufuhr von Sauerstoff. Hört letztere auf, dann treten diese Organismen oder ihre Sporen in ein Ruhestadium von — vielleicht unbegrenzter Dauer. Wir wissen, dass dieser Zustand eintritt, sobald das Leben aus einem von Bacterien befallenen Organismus ausgetreten ist. Bei den Milzbrandbacillen sind diese Verhältnisse schon seit einigen Jahren bekannt, man erklärte die Erscheinung bislang dadurch, dass durch den Lebensprocess dieser Bacterien im Körper selbst

ein Stoff erzeugt würde, der der Weiterentwicklung hinderlich sei. Jetzt wissen wir, dass es der Mangel an Sauerstoff ist, der die Weiterentwicklung verhindert.

Am wahrscheinlichsten ist es, dass der eingetretene Luftmangel den ersten Anstoss zu Sporenbildung giebt.

In wieweit die Anwesenheit des Sauerstoffs an der chemischen Wirkung der Bakterien beteiligt ist, und ob dieselbe Form verschiedene chemische Zersetzung je nach der Gegenwart oder Abwesenheit der Luft hervorbringen kann, darüber lässt sich noch kein Urtheil fällen. Möglich ist es aber, dass die gleichgestalteten Bakterien, wie *Bacillus subtilis* und *B. amylobacter* — und andere Formen nur deshalb differiren, weil die Gegenwart und Zufuhr des Sauerstoffs eine verschiedene ist.

Auch die Milzbrandbakterien *Bacillus anthracis* sind dem *Bacillus subtilis* in ihrer Form ganz gleich. Es liegen Untersuchungen von Buchner<sup>1</sup> vor, welche den Uebergang der einen Species in die andere beweisen sollen; nach den vorhergehenden Deductionen ist ein solcher Uebergang sehr wahrscheinlich.

Es können hier noch kurz die Versuche über die Lebensdauer der Bakterien einen Platz finden. Pasteur<sup>2</sup> fand, dass die Bakterien der Hühnercholera und des Milzbrandes eine Temperatur von 40 Kältegraden ertragen konnten, ohne an ihrer Vermehrungsfähigkeit und besonderen Virulenz einzubüssen. Ebenso fanden Pasteur,<sup>3</sup> Chamberland et Roux, dass die Milzbrandsporen sich noch vorfinden und wirksam in einem Boden zeigten, in dem vor 12 Jahren an Milzbrand gestorbene Thiere verscharrt waren.

Im Laboratorium des Reichs-Gesundheitsamtes<sup>4</sup> sind Versuche über die Einwirkung hoher Temperatur auf Bakterien angestellt: Sporenfreie Bakterien widerstehen einer Luft von + 100° C. bei 1 1/2 stündiger Einwirkung nicht, dagegen werden die Sporen, z. B. der Milzbrandbakterien, erst durch dreistündigen Aufenthalt in Luft von + 140° C. getödtet. Siedendes Wasser tödtet diese Sporen schon in 2 Minuten.“ Diese Beobachtungen stimmen aber nicht mit den bekannten Cohn'schen Untersuchungen, nach denen

1) Buchner, Ueber die experimentelle Erzeugung des Milzbrand-Contagiums aus den Heupilzen und über die Entstehung des Milzbrandes durch Einathmung.

2) Compt. rend. T. 89.

3) Compt. rend. T. 92.

4) Mittheilungen aus dem Reichsgesundheitsamte 1881. Bd. 1.

die Sporen des *Bacillus subtilis* ein viertelstündiges Kochen gut vertragen und erst durch 1-stündiges Kochen getötet wurden. Es muss aus diesem Grunde die Buchner'sche Behauptung der Gleichheit der Heu- und Milzbrandbacillen vorläufig noch bezweifelt werden. Demnach müssen wir *Bacillus anthracis* und *subtilis* noch für zwei verschiedene Arten halten.

Zum Schluss sei noch eine Ansicht über das geologische Alter der Bakterien erwähnt, die allerdings sehr hypothetisch ist. Van Tieghem<sup>1</sup> fand an Dünnschliffen aus Kieselversteinungen der Steinkohlenperiode besondere Zersetzungen des Coniferengewebes, besonders von Wurzeln, welche den Zersetzungen dieser Zellen durch Gährung mikroskopisch gleich sahen, speciell denen durch *Bacillus amylobacter* hervorgebrachten.

v. T. sagt nun: „Damals wie heute war der *Bacillus amylobacter* der grosse Zerstörer der Pflanzenorgane, und die Buttersäuregährung, welche er in der Cellulose wie in seinen übrigen Nährsubstanzen hervorruft, erschien als einer der verbreitetsten Vorgänge in der organischen Natur.“

Wenn uns nun auch der Lebensprocess dieser Organismen noch in vielen Beziehungen dunkel erscheint, so berechtigen uns doch die entschiedenen Fortschritte der letzten Jahre zu der bestimmten Hoffnung einer baldigen Aufklärung. Die Ergebnisse der Bakterien-Physiologie lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Der Lebensprocess der Bakterien, d. h. die Entwicklungs- und Vermehrungsfähigkeit, ist an enge Temperaturgrenzen gebunden, welche für spezifische Arten verschieden sind.<sup>2</sup>

2) Die Lebensfähigkeit der Sporen wird durch extreme Temperaturen (von  $-40^{\circ}$  bis  $+150^{\circ}\text{C.}$ ) bei kürzerer Einwirkung nicht gestört.

3) Die Eigenbewegung schwärmender Bakterien wird durch freien Sauerstoff bedingt, nach Verbrauch des Sauerstoffs horte diese Eigenbewegung auf.

#### IV. Gährungen veranlasst durch Schizomyceten.

Wenn auch die Rolle, welche die Bakterien bei den verschiedenen Gährungen spielen, zur Zeit noch nicht bestimmt erkannt

1) Van Tieghem, Compt. rendus. T. 89. No. 26.

2) Vergl. 1. Referat im Archiv d. Pharmac. 1881.

ist, so wissen wir doch, dass die specifischen Bakterien-Gährungen nur durch bestimmte Bakterien hervorgebracht werden. Zehn Jahre ungefähr haben die Anhänger der Fermenttheorie erfolglos gegen diese Ansicht gekämpft.

Aber geht es nicht allen neuen Entdeckungen so? Mit welcher Sicherheit haben z. B. Willkomm, Th. und R. Hartig etc. bestimmte Krankheiten verschiedener Culturpflanzen auf Zersetzungen durch Pilze und Pilzmycelien zurückgeführt; Roth- und Weissfäule, Schüttelkrankheit und viele andere, und wie lange haben sich die Forstleute gegen diese directen Beweise gestemmt! Da wie hier giebt es immer noch Ungläubige, welche an ihren einmal auswendig gelernten Dogmen festhalten — diese Leute zu überzeugen hält schwer, und ist auch nutzlos — denn gegen Eigensinn anzukämpfen ist nicht Sache der Wissenschaft.

Specifische Bacteriengährungen sind nun alle chemischen Zersetzungen bei Anwesenheit und Vermehrung der Bakterien, bei denen Reductionsproducte auftreten. Oxydations-Processse, z. B. Nitrification durch Bakterien kann man nicht mit dem Namen: Gährung bezeichnen.

Chemisch analog sind diesen Gährungen die Zersetzungen, welche durch schmelzendes Kalihydrat auf Eiweisskörper bewirkt werden. Nencki<sup>1</sup> erklärt die Wirkung der Bakterien dadurch, dass durch den Lebensprocess dieser Organismen Wasser in  $H + HO$  gespalten wird. Durch den freien Wasserstoff erklärt sich die Reductionswirkung von selbst.

Im vorigen Bericht sind bereits die Beweise dafür gebracht, dass in der That freier Wasserstoff auftritt. Bei Annahme dieser chemischen Zersetzung lässt sich die Gährung bei Luftabschluss leicht erklären. Die Hydroxylgruppe wird jedenfalls von den Bakterien zum Leben verbraucht. Die Energie der chemischen Zersetzung können wir durch das grosse Sauerstoffbedürfniss schnell sich vermehrender Bakterien erklären, welches wie bereits erwähnt durch Engelmann nachgewiesen ist.

Es wäre am naturgemässesten, diese Gährungen nach der Species der Bakterien zu classificiren, weil dieselbe Species in ver-

---

1) Nencki, Ueber den chemischen Mechanismus der Fäulniss. Journal für pract. Chemie. Bd. 17. S. 105.

schiedenen Stadien nothwendig auch verschiedene Gährungen hervorbringen muss.

Leider lässt sich heute diese Eintheilung noch nicht durchführen, wir müssen daher die einzelnen gährungsfähigen Körper besprechen unter Berücksichtigung der Gährungsproducte und der betheiligten Bakterien.

### 1. Glycerin.

Schon im vorigen Bericht wurden die Gährungen des Glycerin kurz erwähnt. Fitz<sup>1</sup> hat darüber weitere Untersuchungen angestellt. Nach ihm giebt es drei Glycerin-Gährungen, welche durch drei verschiedene Bakterien veranlasst werden.

a) Die Aethylalkohol-Gährung wird bewirkt durch einen schmalen Bacillus — vielleicht identisch mit *B. subtilis*. — Bei dieser Gährung tritt weder Buttersäure, noch Butylalkohol noch Bernsteinsäure auf; auch vermag der Bacillus nicht den milchsauren Kalk in Buttersäure-Gährung zu versetzen.

b) Butylalkohol-Gährung bewirkt ein Bacillus von  $2\mu^2$  Breite und  $5-6\mu$  Länge. Aus dem Glycerin bildet sich reiner Butylalkohol.

c) Bernsteinsäure-Gährung. Fitz fand im blauen Eiter einen kleinen Micrococcus, der Glycerin in Gährung versetzt unter Bildung von Bernsteinsäure. Letztere tritt bei den Bacillus-Gährungen nie auf.

Eine andere Bakterien-Gährung des Glycerins hat Schulze<sup>3</sup> gefunden. Neben Aethyl- und Butylalkohol, Buttersäure, Capronsäure bildet sich ein Phoron von der Zusammensetzung  $C^9H^{14}O$ . Ob diese Gährung durch einen oder mehrere Bacterienspecies verursacht worden, ist nicht erwiesen. Es müssen also noch weitere Untersuchungen abgewartet werden.

### 2. Weinsäure.

Gautier<sup>4</sup> hat eine Krankheit der in den Mittelmeerregionen gewonnenen Weine beobachtet, welche dort als vins tournés bezeichnet wird. Sie ist in den letzten Jahren besonders häufig auf-

1) Fitz, Ueber Schizomyceten-Gährung. Berichte der deutsch. chem. Ges. 1878. 79. 80.

2) Das griechische  $\mu$  bezeichnet = 0,001 Millimeter.

3) K. E. Schulze, Berichte der deutsch. chem. Ges. 15. 1882.

4) Gautier, Sur une maladie d. vins. Compt. r. Vol. 86.

getreten, besonders nach warmen regnerischen Herbst. Sie zeigt sich dadurch, dass der aus dem Fasse entnommene Wein an der Luft schnell trübe wird.

Die Farbe des rothen Weins ändert sich in blau-violett und wird zuletzt als brauner Bodensatz abgeschieden. Der Geschmack wird säuerlich und bitter. Als Spaltproducte treten Essigsäure und Milchsäure auf.

Gautier giebt folgende chemische Erklärung:



Als Gährungserreger fanden sich im Bodensatz freie, biegsame Fäden in grosser Menge. Also ein Bacillus. Derselbe war circa  $1,2\mu$  breit und von verschiedener Länge.

Eine andere Gährung der Weinsäure, bei der Bernsteinsäure auftritt, hat König<sup>1</sup> nachgewiesen. 2 Kilo Weinsäure gaben über 0,50 Bernsteinsäure. Die Bakterien-Species ist nicht näher beschrieben. Ein genau bekannter Pilz, *Ascococcus Billrothii*, Cohn, kommt auf Lösungen von saurem weinsaurem Ammoniak vor. Die Nährflüssigkeit zersetzt sich durch denselben unter Auftreten von Buttersäure und Buttersäureäther. Die anfangs saure Lösung wird alkalisch, es entwickelt sich freies Ammoniak.

### 3. Zucker.

#### a) Cellulose-Gährung.

Die sogenannten froschlauchartigen Massen, welche sich im Zuckerrübensaft öfter finden und dem Betriebe der Zuckerfabrication sehr schädlich sind, haben seit mehreren Jahren verschiedene Botaniker und Chemiker beschäftigt. 1874 lenkte Scheibler die Aufmerksamkeit auf diese Processe. Jubert fand in demselben Jahr, dass sich die Gallert im Rübensaft vermehrt und durch Carbolsäure und Erhitzen auf  $90^{\circ}$  getödtet wird. Texeira Mendès untersuchte einige Monate später die Massen zum ersten Male mikroskopisch und fand in ihnen einen dem *Nostoc* nahestehenden Organismus. Dagegen führten 1876 Borscow und Durin die Entstehung der Gallert auf ein der Diastase ähnliches Ferment zurück.

---

1) König, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 15. 1882.



Die Aufklärung dieser Prozesse verdanken wir Cienkowski<sup>1</sup> und van Tieghem.<sup>2</sup>

Cienkowski unternahm die mikroskopische Verfolgung der Entwicklungsgeschichte der Gallert. Das Material wurde zum Theil von Zuckerfabriken geliefert, zum Theil selbst gezüchtet. Es stellte sich heraus, dass diese gallertartigen Niederschläge die Bauten von Bakterien sind. Der Zucker wird in Cellulose umgewandelt durch die Lebensthätigkeit der Bakterien, nicht durch eine Wirkung von Diastase, weil diese Umwandlung auch bei Abwesenheit des letzteren vor sich geht. Die Bakterien hat Cienkowski *Ascococcus mesenteroides* genannt; van Tieghem fand den Pilz ebenfalls und giebt folgende Lebensgeschichte.

Der *Ascococcus mes.* besitzt kuglige  $1,8 - 2 \mu$  dicke Sporen, die von einer festen Haut umgeben werden. Bei der Reife wird diese unregelmässig gesprengt, der Inhalt der Sporen schwillt zu einer gallertartigen Kugel an, in deren Mitte der Zellkern ruht. Der Kern verlängerte und theilte sich durch eine Querwand, die Theile theilen sich weiter und so entsteht eine rosenkranzförmige Kette, die von einer weiten Gallerthülle umgeben ist.

Die Zellen des Rosenkranzes sind kuglig oder eliptisch,  $0,8$  bis  $1,2 \mu$  lang, die Schleimhülle wird  $6 - 20 \mu$  weit. Die Hülle ist durchsichtig und wird durch Anilinfarben nicht, dagegen durch Haematoxylin braun gefärbt. Die Zellen färben sich stark mit Anilinfarben.

Der Pilz braucht Sauerstoff zur Entwicklung und vermehrt sich in bewegten Lösungen am schnellsten. In erschöpften Lösungen bilden sich vereinzelte Sporen.

Der Zucker der Nährlösung wird durch den Pilz zuerst invertirt.

#### b) Milchsäuregährung.

L. Boutroux<sup>3</sup> hat die Vorgänge der Milchsäure-Gährung mikroskopisch verfolgt und folgende Resultate erhalten.

Das Milchsäureferment erscheint gewöhnlich als ein Häutchen auf der Flüssigkeit, in der es cultivirt wird. Es besteht aus

1) Cienkowski, Ueber die gallertartigen Bildungen der Zuckerrübenlösungen. Arbeiten der Naturforschergesellschaft an der Universität Charkoff 78.

2) van Tieghem, Sur la gomme de sucrerie Ann. d. sc. nat. VI Ser. Tom. VII.

3) Compt. rend. Vol. 86. S. 605.

farblosen Zellen von 1 — 3  $\mu$  Breite und fast doppelter Länge. Im Verlauf der Gährung werden die Zellen alle gleichmässig gross.

Am geeignetsten für die Entwicklung der Bacterien ist eine Mischung von Hefenwasser und Glycose. Eine Menge von circa 1,5 % Milchsäure hindert die Gährung nicht, durch Neutralisiren der gebildeten Säure erhält man eine grössere Menge derselben. Freier Sauerstoff ist zur Entwicklung nöthig, nach dessen Verbrauch hört die Milchsäurebildung auf, doch werden die Bacterien nicht getödtet, denn die Gährung beginnt wieder mit Zufuhr von Sauerstoff. In geschlossenen Gefässen wird der Sauerstoff bis auf die letzte Spur verbraucht, und dafür ein viertel Volumen desselben reine Kohlensäure abgeschieden.

Der Invertzucker zerfällt also keineswegs direct in Milchsäure. Jedenfalls ist der chemische Process nicht einfach, und ist nach den bekannten Beobachtungen noch keine sichere Formel des Vorganges aufzustellen, zumal die reducirende Wirkung der Bacterien stets in Betracht gezogen werden muss.

Der von Boutroux beschriebene Schizomycet erzeugt in Zuckerlösungen keine Buttersäure-Gährung.

#### c) Buttersäure-Gährung.

Dass Traubenzucker auch in Buttersäure-Gährung übergehen kann, ist eine alte bekannte Thatsache. Man nahm früher an, der Traubenzucker zerfalle anfangs direct in 2 Molecule Milchsäure, und aus diesen entstände bei weiterer Gährung 1 Mol. Buttersäure unter Entwicklung von Wasserstoff und Kohlensäure.

Das Ferment der Buttersäure-Gährung ist dagegen erst vor circa 2 Jahren durch van Tieghem<sup>1</sup> gefunden.

Es ist dieses ein dem *Bacillus subtilis* C. morphologisch gleicher Pilz, der *Bacillus amylobacter* v. T. Derselbe unterscheidet sich von anderen Bacterien dadurch, dass zu Zeiten in demselben durch Jod eine Stärkereaction hervorgerufen wird.

Der *B. amylobacter* kommt in den Zellen milchfattführender Pflanzen vor, und ist daher fast in allen faulenden Pflanzenaufgüssen enthalten. Eine Buttersäure-Gährung der Eiweissstoffe wird wahrscheinlich durch *Bacillus subtilis* bewirkt, dem Cohn früher auch die erst erwähnte Milchsäure-Gährung zuschrieb.

1) Van Tieghem und Prozmowski. Bot. Zeit. 1879. No. 26.

## 4. Stickstoffhaltende Körper.

Die Gährung der stickstoffhaltenden Substanzen, der Eiweisskörper etc. wird gewöhnlich als Fäulniss bezeichnet; bei dieser Gährung bildet sich stets freies Ammoniak neben einer grossen Menge anderer Producte. Zu den einfachsten und bekanntesten Gährungen dieser Gruppe gehört die Harngährung. Im normalen Harn entwickelt sich stets *Micrococcus ureae*. C. Im pathologischen Harn kommen dagegen andere Bakterien vor, die hier nicht in Betracht kommen können.

*Microc. ureae* bildet Zellen von  $1,25 - 2 \mu$  im Durchmesser, die oft kettenförmig verbunden sind und auch Zoogloea auf der Oberfläche des Harns bilden.

Wenn man frischen Harn bei  $+ 30^{\circ}$  offen stehen lässt, so verliert er nach einigen Tagen seine saure Reaction, er wird neutral und endlich alkalisch. Der Harnstoff verschwindet und wird in Ammoniak resp. kohlensaures Ammoniak umgewandelt, wobei gleichzeitig Urate und phosphorsaure Ammon-Magnesia ausgeschieden werden.<sup>1</sup>

Die wichtigsten Gährungen der Eiweisskörper werden durch einen circa  $1,5 - 2 \mu$  langen, an jedem Ende mit einer Geissel versehenen schmalen Schizomyceten von ungeheurer Reproductionsfähigkeit verursacht: *Bacterium termo*. Duj. *Bacterium termo* ist das Ferment der Fäulniss; es ruft die Fäulniss organischer Substanzen hervor und vermehrt sich, so lange noch fäulnissfähige Masse vorhanden ist.

Stellt man ein Gefäss mit frischem Wasser und einem kleinen Stück frischen Fleisch im Winter in die Nähe des Ofens, im Sommer frei im Zimmer auf, so wird die Flüssigkeit oft schon nach 24 Stunden trübe. Diese milchige Trübung wird aber hervorgerufen durch die aus der Luft in die Flüssigkeit gelangenden *Bacterium*-zellen, welche sich so massenhaft vermehren, dass allein diese Pilzzellen die Trübung veranlassen. Dieser Pilz ist wohl geeignet unseren Dank zu beanspruchen, zumal derselbe uns, abgesehen vielleicht von verdorbenem Magen nach Genuss verdorbener Speisen und Getränke, weiter keinen Schaden an der Gesundheit bringt.

---

1) Vergleiche Winter, Cryptogamenflora. pag. 45.

Dagegen spielt derselbe im Haushalt der Natur eine bedeutende Rolle. Wie die höheren Pilze für das Zerfallen der abgestorbenen Pflanzen sorgen, so veranlasst unser *Bacterium termo* das Auflösen thierischer Cadaver und sorgt dafür, dass der Natur alle Bestandtheile im brauchbaren Zustande zurückgegeben werden, die das Thier beim Lebensprocess zum Aufbauen seines Körpers benutzt hat. Ohne einen solchen Zersetzer würden alle Leichen auf der Erde eintrocknen, wie im Bremer Bleikeller, und zuletzt müsste ein Mangel an Kohlenstoff und Stickstoff in der Natur eintreten, der dem Lebensprocess hinderlich werden könnte.

*Bacterium termo* ist also die Ursache des Ausgleiches im Thier- und Pflanzenleben, und der einzige Schizomycet, für den wir Wohlwollen haben können, während uns die übrigen als eine Ausgeburt der Hölle erscheinen. Durch den Lebensprocess dieses Pilzes entstehen sehr verschiedene Producte, neben Wasserstoff und Ammoniak.

Das erste Auftreten der Fäulnissproducte ist wahrscheinlich die Umwandlung des rothen Blutfarbstoffs Haematoglobin, welche sich durch das grünliche Schillern namentlich bei gekochtem Fleisch und bei Braten zu erkennen giebt. Von besonderem Interesse sind die Ptomaine, die Leichenalkaloide.

Diese Körper haben ja seit einigen Jahren unser specielles Interesse beansprucht und beanspruchen es noch, namentlich wegen der Uebereinstimmung ihrer Reactionen mit denen vieler giftigen Pflanzenalkaloide. Leider sind keine Beobachtungen über den mikroskopischen Bakterien-Befund bekannt, über welche hier zu berichten wäre.

Eine flüchtige, phosphorhaltige Substanz, die in Aether und Schwefelkohlenstoff leicht löslich ist, erhielt Selmi<sup>1</sup> aus faulenden Leichentheilen und faulendem Eiweiss und Eidotter.

Neben diesen Körpern entstehen stets aromatische Fäulnissproducte. Das erste Auffinden eines solchen, des Phenols, verdanken wir Baumann.<sup>2</sup> Aus dessen Untersuchungen ergab sich, dass bei der Fäulniss relativ bedeutende Mengen Phenol auftraten, und durch diesen Nachweis wurde gleichzeitig die Ursache der Sterilisierung älterer Bakterien-Colonien gefunden. Merkwürdigerweise

---

1) Selmi, Ref. in Bericht der deutsch. chem. Ges. 78. S. 1691.

2) Zeitschrift für physiolog. Chemie 1. S. 60.

bilden die Bacterien gleichzeitig ihre eigenen Gifte, doch müssen wir mit Naegeli<sup>1</sup> annehmen, dass diese Mengen — ebenso wie die zur Desinfection benutzten Mittel — zur Tödtung der Bacterien nicht ausreichen, sondern dass letztere nur erstarren, um unter günstigeren Verhältnissen wieder aufzuleben. Später wurden noch folgende Verbindungen in faulenden Massen gefunden:

Phenylpropionsäure, Phenylessigsäure, Indol, Kressol, Sentol; daneben noch einige flüchtige Verbindungen, welche jedoch in so geringer Menge rein erhalten wurden, dass zur Zeit keine festen Reactionen und Analysen vorliegen; am bekanntesten von diesen ist die Salkowski'sche, sich mit  $\text{HNO}^3$  rothfärbende Substanz. Zu den am wenigsten erforschten Gährungen gehört die weinige Gährung der Milch, und da es wahrscheinlich ist, dass bei dieser Zersetzung Bacterien betheiligt sind, so muss diese Gährung hier kurz besprochen werden.

Unter weiniger Gährung versteht man die Zersetzung des Traubenzuckers in Aethylalkohol und Kohlensäure hervorgebracht durch Hefe, *Saccharomyces Cerevisiae*. Bekanntlich wird zur Kumysbereitung auch Hefe benutzt, und die Hager'sche Kumysessenz besteht der Hauptsache nach aus Traubenzucker und Hefenwasser. Nun muss aber in der Milch zuerst der Milchzucker in Lactose umgewandelt werden, bevor eine Alkohol-Gährung eintreten kann. Dass diese Umwandlung durch Bacterien geschieht, ist vorläufig nur eine Vermuthung. Ebenso unbewiesen ist es, ob andere Bestandtheile der Milch ebenfalls in der Gährung betheiligt sind und Alkohol bilden; wir sind zu der Annahme aus dem Grunde berechtigt, weil aus den wenigen Procenten Milchzucker nur ein sehr schwacher Milchwein entstehen würde, doch liegen über diese Gesichtspunkte keine Beobachtungen vor. Dagegen sind bei dieser Gährung Bacterien nachgewiesen.

E. Kern<sup>2</sup> beschreibt einen Gährungserreger, der von den Bewohnern des Kaukasus benutzt wird, um aus Kuhmilch ein alkoholhaltendes Getränk „Kephir“ zu bereiten.

Dieses Ferment bildet weisse Klümpchen von 0,1 — 5 Ctm. Durchmesser, besteht aus Hefe und Bacterien. Die Bacterien bilden

---

3) Naegeli, Die niederen Pilze in ihren Beziehungen zu den Infectionskrankheiten etc. München.

2) E. Kern, Ueber ein Milchferment des Kaukasus. Bot. - Ztg. 1882. No. 16.

die Hauptmasse, die einzelnen Zellen sind 3,2 bis 8  $\mu$  lang und 0,8  $\mu$  breit, haben eine deutliche Zellmembran und bilden Sporen auf spezifische Weise. Die Sporen sind rund und immer zu zwei verwachsen, bilden sich in jeder vegetativen Zelle und liegen da umständig.

K. nennt diese neue Bacterie: *Dispora caucasica*.

Nach diesen Beobachtungen dürfen wir wohl die weinige Gährung der Milch in die Reihe der Schizomyceten-Gährungen hineinziehen.

Jedenfalls ist dieser chemische Vorgang durchaus nicht so einfach, wie man bisher annahm, da man erklärte, Lactose ist der weinigen Gährung durch Hefe fähig.

Durch vorstehendes kurzes Referat sind die Spaltpilzgährungen keineswegs alle erwähnt, doch müssen weitere Beobachtungen abgewartet werden; namentlich sind die Producte der Blutzeretzung und die Bestandtheile des Eiters, so weit diese auf den Lebensprocess der Bacterien zurückgeführt werden können, zur Zeit noch zu wenig bekannt. Die letzteren Zersetzungen stehen im nächsten Zusammenhang mit der Erklärung der Schutzimpfung und werden im nächsten Abschnitt noch mit einigen Worten besprochen werden.

(Fortsetzung folgt.)

## Die internationale Pharmacopöe.

Von Dr. v. Waldheim in Wien.

(Vortrag in der General-Versammlung in Berlin.)

Die Angelegenheit der sogenannten Universal-Pharmacopöe ist eine für die Apotheker des Continents so wichtige, dass ich mich als Präses der am Londoner intern. pharm. Congresses gewählten und mit der Ausarbeitung dieses Werkes betrauten Commission verpflichtet fühle, der hochgeehrten Versammlung einen kurzen Bericht zu erstatten, über den damaligen Stand dieser Angelegenheit, so wie über die Art und Weise, in welcher selbe weiter durchgeführt werden soll.

Wie die sehr geehrten Herren wissen, wurde am Londoner Congresses beschlossen, dass je 2 Delegirte aller am Congresses

repräsentirten Staaten zu einer Commission zusammentreten mögen, welche Commission sich später durch je 2 Delegirte der am Congresse nicht vertretenen europäischen Staaten zu completiren habe.

Dieser Commission wurde der Auftrag zu Theil, in möglichst kurzer Frist ein Werk zu liefern, in welchem die Formeln für alle jene einfachen und zusammengesetzten Arzneistoffe und deren Präparate vereinbart sind, bei denen es im besonderen Interesse des Publicums gelegen, daher nothwendig und wichtig erscheint, dass sie vermöge ihrer stark und heftig wirkenden Bestandtheile, wenn von einem Arzte aus irgend einem Lande verschrieben, in allen Apotheken der civilisirten Welt nur immer von der gleichen Stärke und Beschaffenheit dispensirt werden. Der Commission wurden auch noch weitere Aufträge über die Anbahnung einer gleichmässigen systematischen Nomenclatur in den Pharmacopöen der verschiedenen Länder, so wie über die Beschaffung von lateinischen Uebersetzungen der Pharmacopöen in jenen Ländern, wo selbe bisher nicht mehr stattfanden.

Diesem vom Londoner Congresse erhaltenen Mandate zufolge arbeitet nun eine Commission von 32 Delegirten, von denen 2 in Amerika, die übrigen in den verschiedenen Staaten Europas domiciliren, an der Fertigstellung dieses Werkes.

Nur Spanien ist in diesem Comité bis heute noch nicht vertreten, trotzdem, als schon wiederholt theils briefliche, theils durch gütige Vermittlung auch mündliche Aufforderungen an die dortige pharmaceutische Gesellschaft in Madrid ergingen, Delegirte in dies Comité zu entsenden.

Der erste Schritt, welchen ich, der ich Dank des entscheidenden Einflusses der beiden hochverehrten Delegirten Ihres Vereines, die hohe Ehre geniesse als Präses dieser Commission zu fungiren, für nothwendig hielt, um einige Klarheit über den Anfang unserer Arbeit zu erlangen, war, dass ich sämmtlichen geehrten Delegirten ein Verzeichniss aller der in den europäischen Pharmacopöen am meisten vorkommenden und gebräuchlichen Arzneistoffe und Präparate zur Prüfung und Durchsicht sandte, mit dem Ersuchen, aus diesem Verzeichnisse alle jene Artikel streichen zu wollen, welche sie zur Aufnahme in die Universal-Pharmacopöe für nicht geeignet erachten, so wie dem Verzeichnisse jene Artikel beifügen zu wollen, welche sich nach ihrer Anschauung zur Aufnahme eignen würden.

Von den meisten Delegirten wurden nach und nach die in solcher Weise revidirten, corrigirten und ergänzten Listen, gewöhnlich mit entsprechender Motivirung versehen, eingesendet und ist es aus der grossen Genauigkeit und Scrupulosität, mit welcher die meisten der Herren Delegirten bei dieser Arbeit vorgingen, in erfreulichster Weise ersichtlich, wie durchdrungen selbe von der Wichtigkeit des erhaltenen Mandates gewesen.

Mit grosser Anerkennung muss ich es hier aber auch noch aussprechen, dass die 2 verehrten Delegirten Deutschlands die ersten waren, die ihre mit grösster Genauigkeit und Sachkenntniss revidirten und mit Motiven versehenen Listen einsandten. Dieselbe Pünktlichkeit in der Einsendung der revidirten Listen kann ich leider nicht allen Delegirten nachrühmen, da viele dieser Listen erst über wiederholte Urgirung in den Monaten Juni, Juli, ja auch August d. J. einlangten.

Nur aus Norwegen, Italien und, wie schon oben erwähnt, aus Spanien fehlen die revidirten Listen zur Zeit noch, und liegen daher selbe aus Amerika, Belgien, Dänemark, Deutschland, England, Frankreich, Griechenland, Holland, Irland, Oestreich, Portugal, Russland, Schweden, der Schweiz und Ungarn vor.

Hatte nun meine zur Revision ausgesandte Liste 233 der gangbarsten, theils stark, theils minder wirksamen Arzneistoffe und Präparate enthalten, so waren von Seite der einzelnen Delegirten im Ganzen noch circa 350 mehr oder minder heroische Arzneimittel, als zur Aufnahme in die Universal-Pharmacopöe geeignet empfohlen worden, wobei noch die französischen Delegirten die Erklärung abgaben, dass sie überhaupt für die grösstmögliche Ausdehnung der Liste seien.

So schwer es im ersten Momente erscheinen mag, aus dieser erklecklichen Masse von in Summa mindestens 583 Artikeln eine Auswahl zu treffen, was davon in die Universal-Pharmacopöe aufzunehmen sei, und was nicht, wird diese Aufgabe wesentlich erleichtert, wenn man sich dabei einestheils die Beschlüsse der pharmaceutischen Congresses von 1867 in Paris, von 1869 in Wien und in entscheidendster Linie die des pharmaceutischen Congresses in London im verflossenen Jahre vor Augen hält, so wie wenn man andernteils in Erwägung zieht, dass die Aufnahme der einzelnen Artikel in die Universal-Pharmacopöe wesentlich nur davon bedingt sein könne, in welchem Maasse diese Arzneimittel, und



wenn sie auch die heroischsten sind, bekannt und überhaupt in Gebrauche stehen.

Diese 2 wesentlichen Momente ins Auge gefasst, ergiebt sich als Resultat, dass es im Ganzen 120 bis 150 Artikel sein werden, die Aufnahme in die Universal-Pharmacopöe finden werden, da sich die meisten Delegirten vor Allen nur für die Aufnahme von wirklich heroischen Mitteln erklärten und daher alle minder heftig wirkenden Mittel der proponirten Liste streichen, und da andertheils die meisten der von den einzelnen Delegirten zur Aufnahme empfohlenen 350 Artikel gewöhnlich nur von einem Delegirten allein in Vorschlag gebracht wurden, was wieder für den seltenen Gebrauch und das geringe Bekanntsein derselben am deutlichsten spricht.

Nur *Amylum nitros.*, *Cannab. indic.*, *Extr. cannab. ind.* und in zweiter Linie *Aloë*, *Extr. aloës* und *Tinct. aloës* wurden von mehreren Delegirten zur Aufnahme empfohlen und werden daher auch die ersten 3 Gegenstände sicherlich ihren Platz in der Universal-Pharmacopöe finden.

Meine nächste Aufgabe wird es nun sein, das auf Grund der eingelangten, corrigirten Listen und Motivirungen zusammengestellte Verzeichniss der zur Aufnahme in die Universal-Pharmacopöe geeigneten Artikel zugleich mit den Formeln für selbe den Delegirten zur Prüfung und Begutachtung zuzusenden.

Ich glaubte bei der Ausarbeitung und Aufstellung dieser Formeln auf dem, mir als einzig richtig scheinenden Wege vorgehen zu sollen, dass ich die Vorschriften der einzelnen Artikel in den z. Z. bestehenden Pharmacopöen der verschiedenen europäischen Länder und Amerikas unter einander verglich, und im Allgemeinen jene Anschauung zur allseitigen Annahme empfahl, welche in der Mehrzahl der Pharmacopöen der grösseren Länder, und namentlich in denen der jüngsten Zeit, zum Ausdruck gebracht sind.

Selbstverständlich kann dieses Princip nicht in allen Fällen streng durchgeführt werden und wird es sehr häufig einzig und allein von dem Entgegenkommen der Delegirten der einzelnen Länder abhängen, um eine Einigung zu erzielen.

Als schwierigster Punkt erscheint mir in dieser Beziehung die Feststellung der Bereitungsweise der Extracte und der dazu zu verwendenden Arzneistoffe, so wie die Aufstellung eines gleichartigen Verhältnisses des Rohstoffes zum Alkohol in manchen Tinc-

turen und zwar aus dem Grunde, als diese Präparate in ihrer Bereitungsweise und Stärke in den Pharmacopöen der meisten Länder am bedeutendsten von einander differiren.

Meine Ansicht geht dahin, dass in jenen Ländern, wo die alten Vorschriften von den neu aufzustellenden Formeln sehr stark abweichen, den bisherigen, oft sehr alten Gebräuchen dieser Länder Rechnung getragen werden müsste, und dies kann meines Erachtens dadurch am leichtesten geschehen, dass man solchen Ländern ihr altes Präparat unter einem, von dem in der Universal-Pharmacopöe angenommenen Namen ganz verschiedenen und durch Angabe der Pharmacopöe des betreffenden Landes genau präcisirten Namen gestattet.

Als erklärendes Beispiel führe ich die Tinct. cantharidum an, in der das Verhältniss der Canthariden zum Alkohol in den verschiedenen Pharmacopöen in folgender Weise differirt:

In England  $\frac{1}{4}$  Unze Canth. auf 20 Unzen Alcoh. dilut.

- Amerika 1 Unze - - 40 Unzen - -
- Schweden und Norwegen 1 Th. Canth. auf 30 Th. Spir. dilut.
- Dänemark 1 Th. Canth. auf 30 Th. Spir. dil. und Tinct. canth. fort. 1 Th. Canth. auf 5 Th. Spir. conc.
- Spanien (mit Coccionella) 1 Th. Canth. auf 13 Th. (wovon 12 Th. 80° Spir. und 1 Th. Spir. cinnam.
- Deutschland, Frankreich, Portugal und der Schweiz 1 Th. Canth. auf 10 Th. Spir. conc.
- Holland und Italien 1 Th. Canth. auf 8 Th. Spir. conc.
- Russland und Griechenland 1 Th. Canth. auf 6 Th. Spir. conc.
- Oesterreich - Ungarn und Belgien endlich 1 Theil Canth. auf 5 Theile Spir. conc.

In solchem Falle wird der Name Tinct. canthar. schlechtweg als Name für die Universal-Pharmacopöe gelten müssen, für die davon abweichenden Präparate der einzelnen Länder aber der Name Tinct. canthar. tenuis (oder diluta) mit dem Namen der Pharmacopöen des betreffenden Landes sowohl in den Pharmacopöen dieser Länder selbst, wie in den Verschreibungen der Aerzte zu setzen sein.

Bei Ausarbeitung des in die Universal-Pharmacopöe aufzunehmenden Textes für die einfachen Stoffe habe ich fest an dem Principe gehalten, nur die wichtigsten Momente, auf die in der Mehrzahl der Pharmacopöen Gewicht gelegt wird, hervorzuheben und habe es bei diesen, wie bei den rein chemischen Präparaten, sorgfältig

vermieden, Prüfungsmethoden anzuführen, da die meisten der Herren Delegirten davon abriethen mit dem Hinweise, dass in dieser Beziehung eine Einigung am schwierigsten zu erzielen sein würde. —

Bei den galenischen Präparaten habe ich, wie schon früher bemerkt, die dermaligen Vorschriften der Pharmacopöen zusammengestellt, und nach einem gewissen Principe in den Verhältnissen, jene Formel zur Annahme empfohlen, welche häufig schon in den Pharmacopöen grösserer Ländercomplexe Geltung hat oder doch von selber nur unbedeutend differirt.

Und so hoffe ich, nachdem das Bedürfniss eines solchen internationalen Werkes nicht minder von ärztlicher als von pharmaceutischer Seite auf so zahlreichen Congressen durch nahezu fünfzehn Jahre hindurch betont und anerkannt worden, dass es mir bei einheitlichem und einigem Zusammenwirken, unter der Beihilfe von so ausgezeichneten Männern des pharmaceutischen Faches aus allen Gegenden der civilisirten Welt auch gelingen wird, dies wichtige und nützliche Werk zu Stande zu bringen. Mögen die hohen Regierungen selber auch dann ihren mächtigen Schutz und Schirm angedeihen lassen und es nach Einvernehmung und Gutheissung durch die ärztlichen Kreise und Pharmacopöe-Commissionen recht bald zu Nutz und Frommen der leidenden Menschheit zur Geltung bringen.

---

## Notiz zur Prüfung der Mineralfette.

Von Dr. W. Lenz in Münster i/W.

Die Mineralfette, Vaseline, werden gewöhnlich als Kohlenwasserstoffe von grosser Reinheit angesehen und sind zum arznei-lichen Gebrauche fast allgemein, allerdings gegen die Stimmen Einzelner empfohlen worden. Es ist ja so einleuchtend, dass Kohlenwasserstoffe indifferenter sind, als Schweinefett, bei dessen Aufbewahrung sich freie Fettsäuren bilden, welche dann dem Geruchssinn sich schnell verrathen. Bei den Vaselineen scheint solche Fettsäurebildung ausgeschlossen, und doch sind dieselben meist saurer, als nur halbwegs gutes Schweinefett!

Zur Bestimmung des Säuregehaltes verfährt man, wenn nur wenig Material vorhanden ist, am besten so, dass man 2—3 g. des Objectes mit Aether<sup>1</sup> anrührt, die Flüssigkeit mit absolutem Alkohol versetzt und dann mit  $\frac{1}{10}$  (oder  $\frac{1}{5}$ ) Natronlauge titriert. Als Indicator dient Rosolsäure.<sup>2</sup> Man kann wässrige Natronlauge verwenden.

Bei einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Vaseline-sorten wurden für je 100 g. Mineralfett folgende Natronmengen bis zur Sättigung der freien Säure verbraucht:

P. und S. in O., gelbes Vaseline I.	231 mg. NaOH ( <sup>3</sup> )	
- - - - - II.	218	-
- - - - - weisses	91	-
W. E. u. Co. in O., ältere Probe (gelb)	130	-
- - - - - andere Probe (gelb)	243	-
Ch. M. C., gelbliches Vaseline	96	-
Adeps suillus aus einer Apotheke	14 <sup>4</sup>	-

Um eine Ansicht über die Art der vorhandenen Säure zu gewinnen, wurde eine Probe des erstangeführten Vaseline geschmolzen, mit warmer Ammoniakflüssigkeit gut durchgeschüttelt, und nach dem Erkalten die abgehobene und filtrirte wässrige Lösung verdunstet. Der Rückstand gab, in Wasser gelöst, mit Chlorbaryum (und wenig Salzsäure) selbst nach längerer Zeit nur eine kaum wahrnehmbare Trübung. Wurde derselbe mit schwefelfreiem Natronkali geglüht, so gab die angesäuerte Lösung mit Chlorbaryum einen deutlichen Niederschlag. Der Verdunstungsrückstand der wässrigen Lösung, auf Platinblech erhitzt, verkohlte stark und hinterliess eine geringe Spur Asche, welche Kalkreaction gab. Man kann hiernach annehmen, dass im Vaseline geringe Spuren Schwefelsäure, bezw. Sulfate, hauptsächlich jedoch freie Sulfonsäuren sich finden.

Von den Fabrikanten muss aber wohl billig verlangt werden, dass sie die bei der Reinigung ihrer Fabrikate entstandenen Sul-

1) Derselbe darf natürlich nicht sauer sein.

2) Siehe Zeitschrift für analyt. Chemie 17, 393.

3) NaOH = 40 ist eine sehr bequeme Zahl; man braucht nur die Zahl der auf 100 g. verbrauchten Cubikcentimeter  $\frac{1}{10}$  Normalnatron mit 4 zu multipliciren, um die Milligramme verbrauchtes festes Aetznatron zu erhalten.

4) Es wurden nur 2 Tropfen = 0,1 C. C.  $\frac{1}{10}$  Normalnatron verbraucht.

fonsäuren vollständig entfernen, mindestens aus jeder für den Arzneigebrauch bestimmten Waare. Erst dann, wenn wir wirklich säurefreie Vaseline überall anwenden, werden die Vorzüge, welche sich auf die chemische Indifferenz dieser Kohlenwasserstoffe gründen, allgemein anerkannt werden und die Stimmen derjenigen verstummen, welche nach dem Gebrauch des Vaselins Reizerscheinungen beobachtet haben.

Münster i/W., den 8. August 1882.

## B. Monatsbericht.

**Kreosot aus Buchenholztheer.** — Ein reines Kreosot aus Buchenholztheer, welches aus Guajakol und Kreosol besteht, wird in neuerer Zeit von Hartmann und Hauers in Hannover in den Handel gebracht und stellt eine neutrale, klare, schwach gelbliche, nie röthliche oder bräunliche Flüssigkeit dar, die auch beim längeren Aufbewahren oder im Sonnenlichte nur unmerklich nachdunkelt, das Licht stark bricht und einen rauchartigen, aber nicht kratzenden Geruch besitzt. Das specifische Gewicht des reinen Kreosots ist 1,07, Siedepunkt 205 bis 225°; es löst sich in 200 Thle. Wasser; wird 1 Thl. Kreosot mit 5 Thln. Wasser geschüttelt, so darf letzteres weder eine saure noch alkalische Reaction annehmen. Die weiteren Prüfungen, insbesondere darauf, ob es frei von Phenol resp. Kreosol ist, bestehen in Folgendem:

2 Vol. Kreosot mit 8 Vol. Wasser und 2 Vol. Natronlauge von 1,33 spec. Gew. (Hager [Pharm. Centralh., 1882, Seite 319] schreibt gleiche Volumina Kreosot und Natronlauge vor) gemischt, soll eine hellgelbe, durchaus klare Lösung geben; sie darf nicht opalisiren oder gar Oeltropfen abscheiden.

1 Vol. Kreosot muss sich in 2 Vol. Petroleumbenzin zu einer fast farblosen, vollständig klaren Flüssigkeit lösen. Findet eine klare Lösung nicht statt, so deutet dies auf einen Gehalt an Phenol.

Wird die genannte Lösung mit 2 Vol. einer kalt gesättigten Aetzbarytlösung durchgeschüttelt, so darf weder die Benzinlösung eine blaue oder violette, noch die wässrige Lösung eine rothe Farbe annehmen. Andernfalls sind Nebenbestandtheile des Holztheeröls vorhanden.

Werden gleiche Volumina Kreosot und Collodium mit einander gemischt, so darf keine Gallertbildung eintreten.

Reines Buchenholztheer-Kreosot ist in Glycerin nicht löslich; aus einer Mischung von 9 Vol. Glycerin von 1,23 spec. Gew., 3 Vol. Wasser und 4 Vol. Kreosot muss sich letzteres nach längerem Stehen vollständig wieder abscheiden. (*Dingler's Journal. Band 245, Heft 2.*) G. H.

**Mel depuratum.** — Im rohen Honig ist nach A. Vogel durchschnittlich 0,1% Ameisensäure im freien Zustande enthalten und es scheint hierdurch dessen Haltbarkeit gegenüber dem Mel depur. wesentlich bedingt zu sein.

E. Mylius machte hierauf fussend den Versuch, Mel depur. durch Zusatz von Ameisensäure haltbarer zu machen und gelangte zu einem ganz günstigen Resultate. 100 g. Mel depur. mit 0,2 g. 50procentiger Ameisensäure versetzt einerseits und Mel depur. ohne diesen Zusatz wurden nebeneinander in offenen Gläsern an ein sonniges Fenster gesetzt; während der letztere alsbald anfang zu gähren, hielt sich die mit Ameisensäure versetzte Probe ganz unverändert. Der geringe Säuregehalt wird im Geschmack gar nicht wahrgenommen und Verf. glaubt, dass diese Art der Conservirung wohl zu empfehlen und statthaft sei. (*Pharm. Centralh., 1882. No. 30.*) G. H.

**Bereitung von Labessenz aus frischen Labmagen.** — J. Nessler stellte eine Reihe Versuche an, um ein einfaches Verfahren zu finden, auch aus frischen Labmagen eine sicher und gleichmässig wirkende Labessenz darstellen zu können und giebt dazu folgende Vorschrift.

Ein frischer Labmagen wird in möglichst kleine Stückchen zerschnitten, dann werden 2 l Wasser, in welchem vorher 100 g. Kochsalz gelöst wurden, darauf gegossen und gut umgeschüttelt. Nach 12 Stunden werden 200 C.C. 90grädiger Weingeist zugesetzt und das Ganze unter öfterem Umrühren 3 Wochen in einer verschlossenen Flasche stehen gelassen, dann abgegossen und in die Flüssigkeit so viel Fliesspapier gebracht, dass dieses eben damit bedeckt ist. Nach mehreren Wochen, während welcher das Gefäss gut geschlossen bleiben muss, wird die Labessenz in Flaschen abgezogen und aufbewahrt. (Bei Zusatz von Fliesspapier scheidet sich der Schleim in wenigen Tagen, beim Stehenlassen ohne Fliesspapier aber erst in einigen Wochen ab; die Flüssigkeit wird dünnflüssiger und vertheilt sich dann unzweifelhaft viel leichter in der Milch.)

Eine solche Flüssigkeit, welche in einer stehenden aber gut verkorkten Flasche im Laboratorium stehen blieb, hatte während

2 Jahren in ihrer Wirksamkeit nur von 1 : 6000 zu 1 : 5450 abgenommen. Zu bemerken ist noch, dass mit Brunnenwasser eine weniger wirksame Essenz erhalten wird als mit destillirtem Wasser und mit Regenwasser. (*Durch Pharm. Centralh. 1882. No. 30.*)  
G. H.

**Verfälschter Crocus.** — Die bisher zum Verfälschen von Crocus gebrauchten roth gefärbten flores Calendulae liessen sich stets leicht erkennen, wenn man etwas des verdächtigen Crocus auf Wasser streute; nach kurzer Zeit schwellen die Narbenlappen des Crocus und die flor. Calendul. so auf, dass beide leicht zu erkennen sind. Neuerdings lag aber C. Grote eine Probe von zur Verfälschung benutzten flor. Calend. vor, welche selbst bei 24stündigem Liegen in Wasser sich nicht veränderten, denn sie waren mit einer in Wasser unlöslichen Substanz imprägnirt. Setzte man zu dem Wasser aber etwas Aetzammoniak oder Aetzlauge, so löste sich die Farbe, die Blüthen quollen auf und liessen nach wenigen Minuten ihre gelbe Farbe so wie alle Blüthentheile deutlich erkennen. Verf. hat die zum Färben benutzte Farbe und deren Fixierungsmittel nicht weiter untersucht, rath aber an, in Zukunft bei der Untersuchung von Crocus auf beigemischte fremde Blüthentheile nicht reines Wasser, sondern Wasser unter Zusatz von Ammoniak oder Aetzlauge zu nehmen. Wenn überdies das Gemisch von Crocus und gefärbten flor. calendul. mit etwas Glycerin angefeuchtet wäre, um die Farbe glänzender und feuriger zu machen, so sei die Fälschung auf den ersten Blick gar nicht leicht zu erkennen. (*Pharm. Centralh., 1882. No. 31.*) G. H.

**Ueber den Nachweis von Fuchsin in damit gefärbten Weinen durch Stearin.** — Die Methode des Nachweises von Fuchsin in damit gefärbten Weinen durch Erwärmen derselben im Reagensglase mit einem Stückchen Stearin ist bekannt; die geringsten Spuren Fuchsin färben das Stearin nach dem Durchschütteln mit der demselben charakteristischen Färbung, während der reine Weinfarbstoff dasselbe nach dem Erkalten nur etwas missfarbig erscheinen lässt.

C. H. Wolff macht darauf aufmerksam, dass, so zutreffend die Reaction an und für sich ist, man doch nicht aus dem Nichtgefärbtwerden des Stearins auf die Abwesenheit von Fuchsinfarbstoffen überhaupt schliessen darf. Da nämlich, wie bekannt, die Haltbarkeit der Färbung des mit Fuchsin (salzsaurem Rosanilin) gefärbten oder aufgefärbten Weines eine relativ geringe ist, so verwendet man in neuerer Zeit, besonders Seitens französischer Weinändler das sogenannte Säurefuchsin, Fuchsin S (rosanilinfulfonsaures Natrium) zum Färben von Wein. Dieser Farbstoff, im Wasser mit rothbrauner Farbe sich lösend, wird auf Zusatz von organischen

Säuren, wie Essigsäure oder Weinsäure intensiv kirschroth und ist sehr viel haltbarer in verdünnten Lösungen als das Fuchsin, auch hinsichtlich der Farbe mehr dem Rothweinfarbstoff ähnlich. Das Stearin aber lässt dieser Farbstoff, wenn die Eingangs erwähnte Probe auf künstliche Weinfärbung gemacht wird, ungefärbt (nur die neutrale Lösung des Farbstoffs färbt das Stearin blauviolett) und man darf es deshalb niemals bei dieser Probe allein bewenden lassen, wenn man sich von der Abwesenheit von Fuchsinfarbstoffen in Rothweinen überzeugen will. (*Repert. d. anal. Chemie*, 1882. No. 13.) G. H.

**Zur Weinanalyse.** — Im Anschluss an eine sehr ausführliche Arbeit über Weinanalyse empfiehlt E. Geissler folgenden allgemeinen Gang zur Untersuchung von Weinen.

Der zur Untersuchung gelangende Wein wird zuvörderst auf Klarheit, Geruch und Geschmack geprüft, ist er trübe, wird unter dem Mikroskop näher festgestellt, ob die Trübung herrührt von Hefezellen oder von formlosen organischen Massen, wie sich letztere besonders in noch nicht genügend flaschenreifen oder ungeschickt geschönten Weinen finden. Sodann werden 200 C.C. Wein der Destillation unterworfen und etwa 120 g. überdestillirt. Weine, welche vom Schönen her noch Hausenblase oder Gelatine enthalten, schäumen in grossen Blasen beim Erhitzen, so dass man vorsichtig sein muss; nachdem das Erhitzen eine kurze Zeitlang stattgefunden, hört dieses Schäumen jedoch auf. Solche Weine liefern auch einen trüben Destillationsrückstand, ebenso jüngere, noch nicht sehr lange gelagerte Weine, wie auch die meisten Rothweine. Alte Weine dagegen, wie auch gallisirte und gegypste Weine geben meist einen ganz klaren Destillationsrückstand, der sich erst beim längeren Stehen etwas trübt. Noch ist zu beachten der Geruch des zuerst übergehenden Destillats; in geschwefelten Weinen riecht man hier oft direct die schweflige Säure.

Das Destillat wird auf 15° C. abgekühlt, sein spezifisches Gewicht mit dem Piknometer bestimmt und daraus die Gewichtsprocente an Alkohol in üblicher Weise berechnet.

Der Destillationsrückstand wird in einem graduirten Kölbchen auf 100 C.C. gebracht, 25 C.C. desselben (= 50 C.C. Wein) abgemessen, eingedampft und das Extract 3 Stunden bei 100° C. getrocknet; nachdem dasselbe gewogen und auf seine äussere Beschaffenheit geprüft worden ist, wird es zur Ermittlung der Asche verbrannt.

50 C.C. des ursprünglichen Weines werden zur Ermittlung der freien Säure mit Normalammon titirt, nach Beendigung der Titration mit Salzsäure wieder angesäuert, mit mindestens der doppelten Menge destillirten Wassers verdünnt und zum Sieden erhitzt. Sobald die so vorbereitete Flüssigkeit den Siedepunkt



erreicht hat, wird sie mit 5 C.C. einer Chlorbaryumlösung versetzt, die im Liter  $15,25 \text{ g. BaCl}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$  enthält und noch einige Zeit in einer dem Siedepunkte nahen Temperatur erhalten, dann lässt man absetzen. Sobald die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit klar geworden, was meist nicht lange Zeit erfordert, wird eine Probe davon im Reagensgläschen mit einigen Tropfen gewöhnlicher Chlorbaryumlösung versetzt und erhitzt. Entsteht noch ein Niederschlag, so enthält der Wein mehr als 0,05 Proc. Schwefelsäure und dieselbe wird quantitativ bestimmt. Entsteht keine Trübung weiter, ist also weniger als 0,05 Proc.  $\text{SO}^3$  vorhanden, so wird eine quantitative Bestimmung nicht vorgenommen, falls nicht besondere Verhältnisse vorliegen.

Sodann werden je 2 C.C. Fehling'scher Lösung, welche je 0,01 g. Zucker entsprechen, in Reagensgläsern mit 10, resp. 5 C.C. Wein erhitzt; zeigen nach dem Absetzen beide Flüssigkeiten, oder auch nur die zweite (mit 5 C.C. Wein) noch Blaufärbung, ist also weniger als 0,1 Proc. bezüglich 0,2 Proc. Zucker vorhanden, so wird derselbe nicht näher bestimmt, andernfalls jedoch eine quantitative Analyse angestellt.

Ferner werden 25 C.C. des Destillationsrückstandes (= 50 C.C. Wein) mit Bleiessig gefällt, das Filtrat mit Thierkohle entfärbt und im Polarisationsapparat geprüft. Dreht der Wein im kleinen Steeg'schen Polarisationsapparat mehr als  $0,2$  bis  $0,3^\circ + (1^\circ$  in diesem Apparate entspricht hier ziemlich genau  $1^\circ$  Wild, da mit auf die Hälfte concentrirtem Wein gearbeitet wird), so wird die Alkoholfällung vorgenommen.<sup>1</sup> Enthielt der Wein noch viel unvergohrenen Zucker, so wird nicht nur der Destillationsrückstand, sondern auch der ursprüngliche Wein polarisirt.

Die erhaltene Asche wird auf ihre Reaction geprüft, eventuell wird auch die wässrige Lösung derselben mit  $\frac{1}{10}$  Normalsäure titrirt. Hierauf wird die Asche mit Salpetersäure kurze Zeit gekocht, mit Natronlauge fast neutralisirt, mit einer genügenden Menge Natronacetat und dann mit 1,5 C.C. Uranlösung (es werden graduirte Pipetten benutzt), von welcher 1 C.C.  $0,005 \text{ P}^2\text{O}^5$  entspricht, versetzt und erhitzt. Giebt diese Flüssigkeit mit gelbem Blutlaugensalz keine Uranreaction mehr, so ist mehr als 0,015 Proc.  $\text{P}^2\text{O}^5$  vorhanden und es wird keine quantitative Bestimmung der Phosphorsäure vorgenommen. War dagegen Uran noch im Ueber-

---

1) Es kommt manchmal vor, dass ein Wein von dem Bleiessigniederschlage mit einem eigenthümlich stark gelblichen Farbenton abläuft, der durch Schütteln mit Thierkohle sich nicht oder nur sehr schwer entfernen lässt. Solcher Wein wird aber sehr rasch entfärbt, wenn man Schwefelwasserstoff in denselben einleitet, das sich bildende Schwefelblei reisst den Farbstoff vollständig mit nieder, so dass man dann gar keine Thierkohle mehr braucht. Vor einem grossen Ueberschuss von  $\text{H}^2\text{S}$  hat man sich hierbei zu hüten.

schluss da, so wird die Phosphorsäure in der Asche von 100 C.C. Wein mittelst der Molybdänmethode bestimmt. Bei der Untersuchung von Malaga und ähnlichen Weinen wird die Phosphorsäure gleich mit Uranklösung annähernd quantitativ ermittelt.

In sehr vielen Fällen werden die so erhaltenen Zahlenwerthe zur Beurtheilung eines Weines genügen, jedenfalls aber werden sie anzeigen, in welcher Richtung noch weitere Bestimmungen vorgenommen werden müssen, so dass es nicht nöthig wird, jeden einzelnen Weinbestandtheil zu bestimmen. Ein Wein, welcher z. B. bei dieser Untersuchung lieferte:

Alkohol 8,2 Proc. Gewichtsprocente,

Extract 1,9 Proc. von normaler Beschaffenheit, durch 3stündiges Trocknen bei 100° C.

Freie Säure 0,63 Proc. Aequivalent 75.

Unvergohrenen Zucker weniger als 0,1 Proc.

Im Polar.-App. (Steeg) + —

Asche 0,19 Proc. mit stark alkalischer Reaction.

Schwefelsäure (als  $\text{SO}^3$ ) weniger als 0,05 Proc.

Phosphorsäure (als  $\text{P}^2\text{O}^5$ ) mehr als 0,015 Proc.

wird so unverdächtig sein, dass man weitere Bestimmungen getrost unterlassen kann. Hiermit ist nicht gesagt, dass er ächt sein muss, das ist aber nie festzustellen, selbst bei der ausführlichsten Untersuchung nicht.

Aus unreifen Trauben bereitete Weine enthalten mehr Extract und mehr Asche, sie vertragen deshalb einen reichlichen Zusatz von Wasser und Zucker, und versteht es Jemand, noch die in denselben vorhandene freie Weinsäure durch geeigneten Kalizusatz zu binden, so sind dieselben nicht als verlängert zu erkennen, falls sie ohne genaue Angabe von Lage und Jahrgang verkauft wurden. Ebenso wenig wie mässig petiotisirte Rothweine, deren Extract- und Aschengehalt durch Zusatz von körperreichem spanischen Wein wieder auf das niedrigste Durchschnittsmaass gebracht worden ist.

Enthält jedoch ein Wein bei im Uebrigen gleichen Zahlen wie oben etwa 2,2 Proc. Extract, so muss unbedingt eine Glycerinbestimmung in demselben ausgeführt werden, um zu erfahren, ob der hohe Extractgehalt desselben durch Glycerinzusatz bedingt ist. Beträgt das Extract nur 1,6 Proc., so muss die flüchtige Säure bestimmt werden, um zu ermitteln, ob nach Abzug derselben noch ein genügender Extractrest bleibt. Reagirt die Asche eines Weines nicht alkalisch, so deutet dies darauf, dass kein oder fast kein Weinstein vorhanden ist, es muss dann dieser und die freie Weinsäure bestimmt werden. Enthält ein Wein noch erheblichere Mengen unvergohrenen Zucker, etwa 0,5 Proc., zeigt sich aber optisch inactiv, so ist anzunehmen, dass derselbe linksdrehende Zucker- und unvergärbare, rechtsdrehende Kartoffelzuckerbestandtheile enthält. Es muss deshalb die Alkoholfällung ausgeführt und von

Neuem polarisirt werden. Ist die Menge der Asche unverhältnissmässig hoch, ohne dass im Uebrigen sehr viel schwefelsaure Salze vorhanden sind, so muss der Weinstein und das Kali bestimmt werden.

Solche Fragen können in unzähligen Combinationen auftreten und man darf deshalb nicht glauben, dass die vorher angeführten Bestimmungen für alle Fälle ausreichen müssten; sie bilden aber, da sie sehr leicht und rasch gemacht werden können, die Grundlage, auf welcher man eventuell weiter arbeiten kann. (*Pharm. Centralh.* 1882. No. 22.) G. H.

### Ueber die Gemeingefährlichkeit der essbaren Morchel.

Es sind in der Literatur eine ganze Menge von Fällen veröffentlicht, bei denen nach dem Genuss von Morcheln Vergiftungserscheinungen eintraten. Prof. Dr. E. Ponfick in Breslau stellte nun eine Anzahl Versuche mit der *Helvella esculenta* an, um deren Giftigkeit zu prüfen. Als Versuchsthiere dienten fast ausnahmslos Hunde. Das Ergebniss war folgendes: Rohe Morcheln sind durchaus giftig und zwar wirken sie durch eine Desorganisation des Blutes, Zerfall der rothen Zellen, welche ihrerseits eine schwere diffuse Nephritis nach sich zieht. Ebenso intensiv giftig wirkt das Dekokt frischer Morcheln, während die heissen Träber unschädlich erschienen. Das kalte Extract (Macerationsflüssigkeit) zeigt einen sehr wechselnden Grad von Schädlichkeit je nach der Dauer der Durchknetung und der Energie des Ausquetschens. Die kalten Träber sind an sich entschieden giftig, doch bedarf es der 4—6fachen Mengen, wie bei unversehrten frischen Morcheln. Wäscht man frische Morcheln, welche nicht zerkleinert, sondern unversehrt geblieben sind, in kaltem Wasser, so erweist sich die kalte Waschflüssigkeit als unschädlich, die Schwämme selbst haben an Giftigkeit verloren, sind aber doch nicht unschädlich. Heisse Waschflüssigkeit erweist sich als durchaus giftig, während den heiss gewordenen Morcheln eine zwar unverkennbare, jedoch wesentlich geminderte Leistungsfähigkeit innewohnt. Das Spülwasser nimmt etwa die Hälfte oder ein Drittel der giftigen, von dem Schwammgewebe beherbergten Substanz auf, während dieses selbst die entsprechende Menge einbüsst. Wässeriges und alkoholisches Extract aus frischen Schwämmen erwies sich nach dem Abdampfen als durchaus indifferent. Frische gekochte Morcheln besitzen noch eine herabgesetzte Giftigkeit,  $\frac{1}{2}$  Jahr resp. 1 Jahr nach dem Trocknen sind sie ganz unschädlich.

Für die Hygiene ergeben sich daraus folgende Schlussfolgerungen:

Die *Helvella esculenta* ist an und für sich selbst ein in hohem Maasse gefährlicher Pilz, da er ein Blutgift enthält. Dieselbe

darf darum niemals anders, als unter strengster Beachtung bestimmter Vorsichtsmaassregeln verwerthet werden:

**A. Frisch gesammelt.**

1) Es ist unter allen Verhältnissen unstatthaft, sie roh zu essen.

2) Gekocht darf sie nur nach vorherigem wiederholtem Aufsieden und erneutem Ueberspülen mit heissem Wasser in Gebrauch gezogen werden, mit der Maassgabe, dass nicht nur die Brühe völlig abgegossen, sondern auch alle Flüssigkeit, welche den auf dem Siebe zurückgebliebenen Schwämmen etwa noch anhaften mag, durch Schütteln oder Drücken entfernt werden muss.

3) Diese Brühe, als die verderblichste Quintessenz des ganzen Giftpilzes, muss zum Schutz von Mensch und Thier sofort vernichtet werden.

4) Auf solchem Wege von ihren schädlichen Bestandtheilen befreit, darf die *Helvella* als Gemüse anstandslos in beliebiger Form genossen werden.

5) Waschen in kaltem Wasser hilft gar nichts, einfaches Uebergiessen mit heissem nur ganz ungenügend: ein mehrmaliges Aufsieden der Pilze ist unerlässlich.

**B. Gedörrt.**

1) Jüngere Stücke sind innerhalb der ersten 14 Tage noch immer recht gefährlich; weniger, aber doch unverkennbar, innerhalb des ersten und zweiten Monats, um von da ab bis zum vierten ihre deletären Eigenschaften mehr und mehr zu verlieren.

2) Halbjährige, jährige, oder noch ältere Stücke sind durchaus unschädlich und können ohne alle weiteren Vorsichtsmaassregeln getrost verspeist werden. (*Virchow's Archiv durch med. Centr.-Ztg.*)  
G. H.

**Ueber die subcutane Anwendung von Abführmitteln.**

A. Hiller in Berlin hat die bereits vorhandenen Versuche, durch Einspritzung gewisser Substanzen in das Unterhautzellgewebe Abführwirkung zu erzeugen, wiederholt und um einige vermehrt. Dass aus theoretischen Gründen die Möglichkeit einen solchen Effectes zugegeben werden müsse, und dass es nur eine Frage der Zeit sei, die geeigneten Substanzen hierfür zu finden, hat L. Lewin bereits vor mehreren Jahren ausgesprochen. Aber gerade an dem letzteren Punkte, der Auffindung geeigneter Mittel, ist bis jetzt eine derartige Arzneianwendung gescheitert. Auch von den in den vorliegenden Versuchen in Gebrauch gezogenen entspricht kein einziges den Anforderungen, die an ein subcutanes Abführmittel gestellt werden müssen.

Das Aloin, welches am häufigsten zu derartigen Versuchen gedient hat, zeigt je nach der Darstellungsart eine verschiedene Wirkung.

Hiller beobachtete nach Einspritzung von 0,15 — 0,2 g. innerhalb 4 — 6 Stunden eine reichlich breiige Stuhlentleerung.

Das von Merck in Darmstadt dargestellte *Colocynthinum purum*, ein leichtes, graugelbes Pulver von bitterem Geschmack, bewirkte innerlich oder subcutan verabfolgt, in Dosen von 5 bis 10 mg. wässrige Stuhlgänge mit mässigem Leibweh. Zur subcutanen Injection wurde eine alkoholisch-wässrige Glycerinlösung verwandt. Die subcutane Injection ist sehr schmerzhaft. Aehnlich verhält sich das Citrullin, eine von Merck gleichfalls aus den *Fructus Colocynthis* dargestellte harzartige Substanz, die in Wasser unlöslich ist. Innerlich genommen wirkt es zu 0,005 — 0,01 g. abführend, in der gleichen Dosis auch, wenn es subcutan (in Alkohol, Glycerin und Wasser ana gelöst) eingeführt wurde. Es rufen die sehr schmerzhaften Injectionen ein mit Hautröthung verbundenes Oedem hervor.

Die Wirkung des *Colocynthins* und *Citrullins* spricht sich auch in dem officinellen *Extractum Colocynthis* aus. Dosen von 0,015 — 0,06 unter die Haut gespritzt, erzeugen diarrhöische Entleerungen, aber auch Schmerzen und Oedem.

Die bisher genannten Substanzen veranlassen, wie auch andere Abführmittel, in kleinen Dosen mit wenig Flüssigkeit in den Mastdarm gespritzt, nach Verlauf von  $\frac{1}{2}$  — 1 Stunde Diarrhoe.

Versuche mit *Acidum Catharticum* e *Senna* ergaben, dass diese in Wasser ziemlich leicht lösliche Substanz innerlich in Dosen von 0,2 — 0,3 in wässriger Glycerinlösung abführend wirkt. Subcutan angewandt ruft sie jedoch schmerzhaftes Hautentzündung mit Neigung zur Abscedirung hervor. Wurde die Lösung jedoch alkalisch gemacht, so traten diese Wirkungen nicht auf, vielmehr erfolgten nach 0,1 g. in 8 — 12 Stunden reichliche Stuhlentleerungen.

Die *Elatarium extracte*, sowie reines *Elaterin* sind zum Theil unwirksam, z. Th. aus äusseren Gründen nicht verwendbar.

Das *Leptandrin*, ein in Wasser unlösliches Glycosid von *Leptandra virginiana*, regt nach innerlicher Verabreichung in Dosen von 0,5 g. leicht die Peristaltik an, ohne Diarrhoe zu verursachen.

Das *Evonymin*, das Glycosid von *Evonymus atropurpurea*, wirkt innerlich zu 0,1 — 0,2 g. gelinde abführend. Bei hartnäckiger Stuhlverstopfung sind erst Dosen von 0,3 g. und mehr wirksam.

Das *Baptisin*, das Glycosid von *Baptisia tinctoria*, ruft zu 0,3 — 0,4 g. innerlich gereicht nach 4 — 6 Stunden breiige Entleerungen hervor. (*Durch Allg. med. Centr. Zeitg.*, 1882.) G. H.

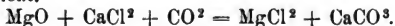
**Wiedergewinnung des Schwefels aus den Sodarückständen.** — Bekanntlich erhält man bei dem Leblanc'schen Ver-

fahren der Sodabereitung eine Masse schwefelhaltige Rückstände, die bislang nicht weiter benutzt und irgendwie beseitigt wurden. In der Fabrik von Schaffner und Helbig hat man jetzt nach Chance ein Verfahren in Anwendung gebracht, das auf Wiedergewinnung des Schwefels aus dem Sodaabfall hinzielt. Es basirt auf drei verschiedenen Reactionen, deren jede eine besondere Operation involvirt. Die erste ist die Zersetzung des Schwefelcalciums in den Abfällen mit Chlormagnesium und Wasser, wobei sich reiner Schwefelwasserstoff entwickelt



Für diese Operation ist es wesentlich, die Abfälle so frisch als möglich zu verwenden, weil sie da den Schwefel grösstentheils als Sulfid enthalten. Auf das durch Oxydation daraus gebildete unterschweflige Salz wirkt Chlormagnesium nicht.

Die zweite Operation besteht in der Umwandlung des entstandenen Magnesiumoxyds in Chlorid und in der Wiedergewinnung des Kalks als kohlen sauren Kalk, welche durch Kohlensäure unter Druck geschieht.



Die letzte Operation ist die Ausscheidung des Schwefels aus dem Schwefelwasserstoff durch schweflige Säure in Berührung mit Lösungen von Chlormagnesium, Chlorcalcium oder Chlornatrium.



In dieser Weise werden gegen 95 % des Schwefels als körniges Pulver wieder gewonnen. Es ist übrigens auch versucht, den Schwefelwasserstoff direct zu verbrennen, wodurch man Schwefelsäure von grosser Reinheit erhält. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 622. p. 969.*) Wp.

**Zerfallen der Electroden.** — Bartoli und Papasogli fanden, dass die Cohäsion der Theile von Retorten oder Holzkohle und Graphit, welche man als Electroden gebraucht, stark leidet, dass sie gewissermaassen zerfallen und der Elektrolyt zu gleicher Zeit mehr oder minder geschwächt wird. Wurde eine durch Chlor gereinigte Holzkohle bei Zersetzung von Wasser mittelst einer kräftigen Daniell'schen Säule verwendet, so nahm die Stärke des Stroms nach einigen Tagen ab und das Wasser zeigte sich von Honigsteinsäure schwach sauer.

Nach 6 Wochen war die 500 g. wiegende Kohlenelektrode ganz zerfallen, das Wasser war schwarz, enthielt Honigsteinsäure und Derivate derselben, am Boden des Gefässes hatte sich ein schwarzes Sediment gebildet, das sich theilweise in heissem Wasser und in Alkalien, nicht aber in Mineralsäuren, in Alkohol Chloroform, Aether und Benzin auflöste und mit Sauerstoff leicht Melithsäure und ähnliche Körper bildete. Die Zusammensetzung die-

ses „Mellogen“ genannten Körpers entspricht der Formel  $C^{11}H^{40}O^4$ .  
 (The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 622. p. 970.)  
 Wp.

**Pseudokohlenstoffe.** — Bekanntlich hat man bisher mancherlei Substanzen mit dem Namen „Kohlenstoff“ bezeichnet, deren nicht elementarische Natur aus ihrer Zusammensetzung oder aus der Art ihrer Entstehung sich ergibt. Cross und Becan schlagen die Benennung „Pseudokohlenstoffe“ für jene schwarzen Körper vor, die einen mehr oder weniger hohen Kohlenstoffgehalt haben und auf verschiedene Weise durch Zersetzung kohlenstoffhaltiger Verbindungen entstehen, als die Steinkohle und den Graphit von natürlichem Ursprung, die Holzkohle und diejenigen Kohlenarten, welche sich aus organischen Substanzen durch die verkohlende Wirkung gewisser Körper, wie Schwefelsäure etc. bilden. C. und B. fanden, dass der schwarze kohlige Körper, welcher sich durch concentrirte Schwefelsäure aus Cellulose bildet, durch Chlor in eine hellgelbe chlorhaltige Verbindung übergeht, die in Alkohol löslich ist und in Zusammensetzung und Eigenschaften dem Product aus der Wirkung des Gases auf Jutefaser sehr ähnlich ist, das zu den aromatischen Verbindungen gehört und in näherem Zusammenhange mit der natürlichen Gruppe der Adstringentien oder Tannin steht. Die Verfasser erwähnen auch eines chlorhaltigen Körpers aus Wigan-Steinkohle, ähnlich dem aus verholzter Faser und sie beobachteten, dass die ganze Steinkohlensubstanz durch die Einwirkung von verdünnter Salzsäure und chloresurem Kali in Alkalien völlig löslich werde. C. und B. bestätigen die Angabe Balzer's, dass die reducirende Wirkung der Holzkohle, überhaupt der Pseudokohlenstoffe auf Schwefelsäure von den zusammengesetzten Bestandtheilen derselben, nicht aber von dem Kohlenstoff an sich abhängt und dass diese Wirkung im geraden Verhältniss zu jenen, im umgekehrten Verhältniss zu diesem stehe, so wie, dass ein mit Chlor behandelter Pseudokohlenstoff ganz und gar die Wirkung auf Schwefelsäure eingebüsst habe.

Es ist klar, dass diese Erfahrungen für die chemische Theorie vom Schiesspulver von Wichtigkeit sind. (The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. p. 969.)  
 Wp.

**Oenas Afer**, ein in Spanien häufig vorkommender Käfer, soll sich nach Armengue zu Vesicatorien noch besser eignen als die spanische Fliege und überdies den Vortheil darbieten, dass er nicht auf die Geschlechts- und Harn-Organen wirkt. (The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 622. p. 971.)  
 Wp.

**Oxalsäure zur Gewinnung von Alkaloiden.** — Cascarrillin. Man macerirt nach Alessandri grüßlich gepulver

Cascarillrinde mit einer 3procentigen wässrigen Oxalsäurelösung, schliesslich bis zu 140° Fht. erwärmend. Der abfiltrirte Auszug wird mit Ammoniak neutralisirt und auf zwei Drittel des Volums verdampft. Beim Abkühlen bildet sich zuweilen ein Absatz. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abgegossen und grösstentheils abdestillirt. Den Rest lässt man in einem Luftstrome freiwillig verdunsten, wobei das Cascarillin rein weiss zurückbleibt. Der übergegangene Aether enthält etwas flüchtiges Oel. Da Cascarillin hat folgende Eigenschaften: es krystallisirt, löst sich in warmem Wasser, leicht in kaltem Alkohol und Aether, schwer in Benzin, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Von concentrirter Schwefelsäure wird es kirschroth, die Färbung geht durch Grünlichviolett in Grün über. Salzsäure bewirkt rosenrothe Färbung, später violett grün und himmelblau. Salpetersäure zersetzt Cascarillin nicht. Es löst sich in allen nicht zu sehr verdünnten Säuren und giebt mit einigen krystallisirbare Verbindungen. Die wässrige Lösung ist sehr bitter, die neutrale salzsaure Verbindung wird durch Tannin in grünlich grauen Flocken gefällt. Jodtinctur macht sie trübe. In der Hitze schmilzt das Cascarillin mit Verbreitung aromatischer Dämpfe, mit Kalihydrat entwickelt es Ammoniak.

Veratrin. Der gequetschte Sabadillsamen wird mit 3procentiger Oxalsäurelösung ausgezogen, und der Auszug mit Ammoniak neutralisirt. Der nach einiger Zeit sich bildende Niederschlag wird mit kaltem Alkohol behandelt, wobei eine harzartige in heissem Alkohol lösliche Substanz und oxalsaurer Kalk ungelöst bleiben. Die alkoholische Lösung giebt beim Verdunsten ein fast reines Veratrin, welches durch Auflösen in Aether etc. gereinigt wird.

Morphin. Man bestimmt den Gehalt desselben im Opium, indem man 5 g. desselben mit 80 C.C. 3procent. Oxalsäurelösung durch Verdrängung auszieht, dann noch 20 C.C. der Lösung nachgiesst und das Percolat in zwei gleiche Theile theilt. Beide werden mit Barytwasser neutralisirt, die dadurch entstehenden Niederschläge abfiltrirt und mit schwachem Alkohol gewaschen. Nachdem sie fast trocken sind, schüttelt man den einen mit 90procentigem Alkohol, den andern mit Aether oder Chloroform. Die ätherische Lösung giebt beim Verdunsten das Narcotin, die alkoholische das Morphin und die andern Alkaloïde des Opiums.

Chinin und Cinchonin. Bestimmung derselben in den Chinarinden. Ein durch Verdrängen mit 3procentiger Oxalsäurelösung bereiteter Auszug von 5—10 g. der zu prüfenden Rinde wird in zwei gleiche Theile getheilt und jeder Theil mit Ammoniak gefällt.

Die Niederschläge lässt man absetzen, giesst die überstehende Flüssigkeit möglichst ab und bringt sie, jeden für sich, in eine mit Hahn versehene Bürette. Dann wird auf den einen Niederschlag



Chloroform, auf den andern Aether gegossen, gut durchgeschüttelt, nach Sonderung der Flüssigkeiten durch Oeffnen des Hahns die wässrige Flüssigkeit unter dem Aether weg abgelassen, aus der anderen Bürette aber das Chloroform unter der wässrigen Lösung weggenommen. Die ätherische Lösung aus der ersten Bürette wird ausgegossen und beide Lösungen werden zum Verdunsten hingestellt. Der Rückstand vom Aether giebt den Chinin-, vom Chloroform den Cinchoningehalt incl. der andern Chinaalkaloide.

Columbin. Der mit Oxalsäure bereitete Aufguss der Colombowurzel giebt selbst nach der Concentration mit Ammoniak keinen Niederschlag. Wird er aber mit Aether ausgeschüttelt, so giebt dieser beim Verdunsten reines weisses Columbin. Die nach Entfernung des Columbins mittelst Aether mit Ammoniak in Verbindung gebliebene Columbosäure lässt sich durch Essigsäure abscheiden.

Um das andere Alkaloid der Colombowurzel, das Berberin zu erhalten, kann man folgendermaassen verfahren: Der oxalsaure Auszug der Wurzel wird mit Baryt gefällt. Der entstandene Niederschlag ist wesentlich columbosaurer Baryt. Nachdem noch oxalsaurer Baryt sich ausgeschieden hat und der Ueberschuss des Baryts durch Kohlensäure gefällt worden, zieht man das Columbin mit Aether aus, die davon getrennte Flüssigkeit wird zur Trockne gebracht und aus dem Rückstande das Berberin mit Alkohol aufgenommen, bei dessen Verdunsten es in gelben Krystallnadeln hinterbleibt. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 623. p. 993 ff.*) Wp.

**Natriumäthylat oder ätzender Alkohol.** — Diese Verbindung ist von Richardson als Aetzmittel empfohlen. Sinville Smith giebt zu ihrer Bereitung eine verbesserte Vorschrift: Man giesst in ein Proberohr 20 C.C. absoluten Alkohol und schliesst das Rohr mit einem Kork, in welchem ein in eine feine Spitze ausgehendes Glasrohr befestigt ist. Dann wiegt man 0,68 g. Natrium ab, schneidet dasselbe in drei gleiche Stücke, die sofort wieder unter Petroleum gebracht werden. Eines dieser Stücke wird dann rasch abgetrocknet und in den Alkohol gebracht, nachdem das Rohr in Eiswasser gestellt worden. Es löst sich rasch auf, dann wird successive das zweite und dritte Stück eingetragen. Die Lösung geht allmählich langsamer vor sich, man beschleunigt sie, indem man das Rohr aus dem Eiswasser herausnimmt. Die jetzt 10 Proc. Natriumäthylat enthaltende Flüssigkeit wird in gut zu verstopfenden kleinen Gläsern, vor dem Lichte geschützt, aufbewahrt. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 623. p. 995.*) Wp.

**Comprimirte Metallpulver.** — Frühere einschlagende Versuche von Spring bestätigend, hat Chandler Roberts gefunden,

dass Wismuthfeile bei einem Druck von 6000 Atmosphären zu einer Scheibe zusammengepresst werden kann, die krystallinischen Bruch hat und eine dem durch Schmelzen und Abkühlen gewonnenen Metalle gleiche Dichtigkeit. Ebenso lässt sich Zinkfeile durch 7000 Atmosphären Druck zu einer festen cohärenten Masse zusammen schweissen, die sich sogar in die etwa vorhandenen Risse des Druckapparats eindringt wie ein geschmolzenes Metall. Mischt man Blei-, Wismuth- und Cadmiumfeile in dem Verhältniss der Wood'schen Legirung, so erhält man durch einen Druck von 7500 Atmosphären ein Metall, welches fast eben so niedrigen Schmelzpunkt hat ( $70^{\circ}$ ) wie jene Legirung ( $68^{\circ}$ ). (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 626. p. 1049.*) Wp.

**Atmosphärische Elektrizität.** — Man hat bislang angenommen, dass Verdunstung eine wichtige Quelle atmosphärischer Elektrizität sei. In der That wird Elektrizität frei, wenn man einige Tropfen Wasser auf einer glühenden Platte verdunsten lässt, aber dies findet hauptsächlich erst dann statt, wenn die Tropfen die sphäroidische Gestalt verlieren und sich darnach auf der Platte ausbreiten. Sonach wird die Elektrizität nicht blos durch die Verdunstung, sondern vorzugsweise durch Reibung zwischen dem Wasser und der Platte frei geworden sein. Freeman's Versuche haben ihm nun erwiesen, dass zur Hervorbringung eines einzigen Blitzes in Gewitterwolken eine so grosse Menge Wasserdampf vorhanden oder gebildet sein müsste, wie sie sich niemals darin findet, dass also der Ursprung atmosphärischer Elektrizität nicht allein oder auch nur hauptsächlich auf Verdunstung zurückzuführen sei. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 626. pag. 1050.*) Wp.

**Reinigung der Carbonsäure** von Rosolsäure, durch welche sie zuweilen gefärbt ist, bewirkt Y von dadurch, dass er sie im gleichen Gewicht Glycerin löst und diese Lösung mit Wasser mischt. Nach einigem Stehen scheidet sich an der Oberfläche eine Schicht ab, welche alle Rosolsäure enthält. (*The Pharmaceut. Journ. and Transact. Third Ser. No. 626. p. 1051.*) Wp.

**Verfälschung des Schweinefettes.** — Das Stearin aus Baumwollsaamenöl soll nach Mutter zur Verfälschung des Schweineschmalzes gebraucht werden. Es hat bei  $100^{\circ}$  Fht. eine Dichtigkeit = 0,911—0,912, giebt bei der Verseifung 95 Procent fette Säuren und löst sich vollkommen in Aether und heissem absoluten Alkohol. Die Consistenz kommt der des Schweineschmalzes gleich, unter  $90^{\circ}$  Fht. schmilzt es nicht völlig; wenn aber einmal geschmolzen, erstarrt es beim Erkalten nicht wieder. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 626. pag. 1051.*) Wp.

**Amylnitrit** empfiehlt Bornes zu subcutanen Injectionen in zehnprocentiger alkoholischer Lösung als ausserordentlich rasch schmerzstillend bei Lumbago, Kolik etc. Zehn Tropfen ist die Dose. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 626. p. 1051.*) Wp.

**Porrigo favosa (Favus).** — Diese bekannte Hautkrankheit führt McCall Anderson auf Mäuse zurück, die daran leiden. Sie geht von den Mäusen auf die Katzen über, welche jene verzehren, und von den Katzen auf Menschen, welche dieselben hatcheseln. (*The Pharm. Journ. and Transact. Third Ser. No. 626. pag. 1052.*) Wp.

**Einfluss verschiedener pharmacologischer Agentien auf die Muskelsubstanz.** — Kobert stellte Versuche an Fröschen mit den Tiegel'schen Apparat, mittelst welchen die Leistungsfähigkeit des herausgeschnittenen Muskels und dem Rosenthal'schen Instrumente, durch welches die Muskelkraft des unverletzten Thieres festgestellt wurde, an. Zu denjenigen Agentien, welche Muskelleistungen in gewisser Dose aufheben, in kleinerer sie einfach abschwächen, gehören folgende: Das Kupfer; die Brechmittel, vor allen das Apomorphin; viele Glycoside, das Digitalin, das Oleanthin u. s. w.; ferner das Veratrin, das Antiarin, das Krötengift, das Arsen, das Quecksilber, die Kalisalze, das Blei. Interessanter und vom practischen Standpunkte aus wichtiger sind die Versuche über diejenigen Agentien, welche im Stande sind, unter Umständen die Leistung der Muskelsubstanz zu erhöhen; es handelte sich um die Wirkung des Kreatin, des Glycogen, zweier Bestandtheile der Muskelsubstanz und des Caffein.

1) Das Kreatin ist schon lange als constanter Bestandtheil der Muskeln der Vertebraten und Antevertebraten bekannt. Ueber seine physiologische Bedeutung wissen wir nur, dass es bei der Thätigkeit der Muskeln nicht verschwindet, und daher nicht als „Muskelnahrung“ angesehen werden darf.

In Dosen von 5 mg. bis 1 Ctg. steigert es die Muskelthätigkeit und bewirkt eine schnellere Erholung nach gethaner Arbeit. Ebenso wie das Kreatin, nur schwächer als dasselbe, wirkt das Hypoxanthin. Die Art und Weise, in welcher der günstige Einfluss beider Mittel auf die Muskelleistung zu Stande kommt, ist nicht aufgeklärt.

Da das Kreatin ein Hauptbestandtheil der Fleischbrühe ist, so beweist in practischer Hinsicht das Ergebniss der Versuche, dass der Genuss von Fleischbrühe nicht nur ein angenehmes Reizmittel, sondern ein wichtiges Stärkungsmittel für unsere Muskelkraft ist. Liebig glaubte den ganzen Werth des Fleisches im Fleischextract vereinigt zu haben, und wäre es interessant, wenn

das theilweise verspottete Liebig'sche Fleischextract auf die Weise wieder zu besserer Ehre käme.

2) Zum Kreatin steht chemisch in naher Beziehung das Caffein. Die älteren Autoren erklärten die nach Caffein auftretende eigenthümliche Muskelstarre für Tetanus, entstanden durch Reizung des centralen Nervensystems.

Voit widersprach dieser Ansicht, indem er diesen Umstand auch eintreten sah, wenn er die Verbindung zwischen dem centralen Nervensystem und den Muskeln durch Durchschneidung der Nervenstämmе aufgehoben hatte. Johannsen wies sodann nach, dass selbst noch sehr dünne Caffeinlösungen die Muskelsubstanz in eine Todtenstarre zweiten Grades versetzte. Er sagt: „In dieser eigenthümlichen Beziehung des Mittels zu den Muskeln werden wir wohl den Hauptgrund zu suchen haben, weshalb sich der Genuss caffeinhaltiger Getränke so allgemein verbreitet hat. Wie das Alkaloid nämlich in grossen Dosen exquisite Todtenstarre zweiten Grades hervorruft, so werden kleinere Dosen wahrscheinlich nur das dem Auge nicht sichtbare erste Stadium derselben, das der gallertartigen Myosinausscheidung, hervorrufen. Wenn nun der chemische Process dieses ersten Stadiums mit dem der Thätigkeit identisch ist, wie es durch die Untersuchung von Hermann höchst wahrscheinlich gemacht worden ist, so hat die Annahme viel Wahrscheinlichkeit für sich, dass durch die geringen Mengen des Mittels, welche wir täglich in Kaffee geniessen, es uns erleichtert wird, die Muskeln zur Thätigkeit anzuspannen.“

Robert's Versuche ergeben, dass das Caffein in sehr kleinen Gaben eine Steigerung der Leistungsfähigkeit der Muskeln bewirkt, welche meist schnell eintritt und ziemlich lange anhält und der durch Kreatin erzielbaren sehr ähnlich ist. Es muss daher als sehr rationell angesehen werden, dass Menschen, welche Muskelarbeit zu leisten haben, nicht nur Fleischbrühe, sondern auch Kaffee trinken.

3) Vom Glycogen, dem zweiten normalen Bestandtheil der Muskeln, ist bekannt, dass es im ruhenden Muskel sich aufspeichert, im thätigen dagegen verbraucht wird, und dass es somit als eine eigenthümliche „Muskelnahrung“ betrachtet werden kann. Dem entsprechend ergeben die Versuche, dass das Glycogen allerdings die Muskelleistung zu steigern vermag. Die Versuche mit Eisen, welches an Giftigkeit bei Einführung in das Blut dem Arsen wenig nachsteht, und unter Anderem auch eine Verminderung der Erregbarkeit der Muskeln bewirkt, sind noch nicht abgeschlossen. Alkohol setzt in grossen Dosen die Muskelleistung vorübergehend stark herab; in kleinen und in mittelgrossen beeinträchtigt derselbe die Muskelthätigkeit nicht. (*Archiv f. exper. Path. u. Pharmak.* 1881. Decemb. *Der pract. Arzt* 1882. 4. *Med. chirg. Rundschau.* Jahrg. XXIII. pag. 443.) C. Sch.

**Mährische Rhabarber.** — Das in Mähren gebaute Rheum (*palmatum*) *austriacum* ist pharmacognostisch nur wenig, therapeutisch kaum von dem importirten Rheum *chinense* zu unterscheiden; in der Wirkung der aus ersteren hergestellten Präparate, insbesondere jener der Tinctur und des Extractes hat sich jedoch eine Differenz gar nicht constatiren lassen. Es verdient daher die volle Beachtung und Würdigung von Seite der Apotheker und Aerzte und dies um so mehr als:

1) Ein grosser Theil des importirten Rheum thatsächlich einheimisches Product ist;

2) weil dabei factisch circa  $\frac{9}{10}$  des Ankaufspreises erspart werden;

3) aus Patriotismus, weil nicht nur das Geld im Lande bleibt, sondern dadurch auch ein nicht unwichtiger, im Verfall begriffener einheimischer Erwerbszweig verdienstermaassen unterstützt wird. (*Pharmaceut. Post. Jahrg. XV. pag. 207.*) C. Sch.

**Vermehrung der Bacterien im Blute lebender Thiere nach Einverleibung eines chemischen organismenfreien Ferments.** — Es scheint fest zu stehen, dass im Blut und überhaupt im Organismus anscheinend gesunder lebender Thiere niedrigste Organismen und dergl. vorkommen. Allein der gesunde Körper scheint keine günstige Wohnstätte für dieselben zu sein und denselben nicht die günstigsten Nahrungsbedingungen und Lebensverhältnisse zu bieten, da man sie immer nur höchstens in ungewein kleinen Mengen in demselben findet, oder vielmehr sie nur durch geeignete Züchtung an Körpertheilen, die man aus dem Körper geschnitten und etwa in Paraffin eingeschmolzen geeignet aufbewahrt hat, nachweisen kann. Wird ein Blutstropfen aus dem Herzen oder der Arterie eines gesunden Kaninchens unter einem Deckgläschen ausgebreitet und mikroskopisch auf das Genaueste untersucht, so sind nie mit Sicherheit Bacterien im Blute zu sehen.

Wenn ferner in Krankheiten verschiedener Art Bacterien im Blute oder in den Geweben gefunden werden, so nimmt man an, dass dieselben von aussen eingewandert und vermöge ganz besonders wichtiger Lebesenseigenschaften und ausserordentlich giftiger Wirkungen auf den befallenen Organismus in diesem zu einer Entwicklung und Vermehrung gelangt wären, und leitet nun eine ganze Reihe von Krankheitssymptomen und den Tod von dieser ausserordentlichen Vermehrung, von den giftigen Ausscheidungen dieser zu ungeheuren Zahlen sich vermehrenden Bacterien ab. Diese Annahme scheint so gut durch Beobachtungen und Versuche gestützt und so selbstverständlich zu sein und erklärt alle Vorkommnisse so plausibel, dass sie fast allgemein getheilt wird.

Um die verschiedenen Wirkungen des Papayotiu kennen zu lernen, hatten M. J. Rossbach, Aschenbrandt u. Leussler bei Kaninchen auch Einspritzungen in die Blutbahn gemacht, nach dem in kurzer Zeit, 1—2 Stunden nach der Injection, erfolgten Tode in dem unmittelbar aus dem Herzen entnommenen Blute eine ungemein grosse Menge Mikrokokken gefunden. Um der Sache genauer auf die Spur zu kommen, wurde das Blut der gesunden Thiere vor der Einführung des Giftes erst einer mikroskopischen Untersuchung unterworfen, wobei sich ergab, dass das Blut fast völlig frei von Bacterien war, dass hingegen dieselben nach Einführung des Papayotins in das Blut jedesmal in grosser Menge aufgefunden wurden.

Es ist dies also zum erstenmale ein unzweifelhafter Fall, wo in dem Blute des gesunden Organismus ein unorganisirtes, organismenfreies und aus einer Pflanze stammendes chemisches Ferment die Beschaffenheit der Körpersäfte so veränderte, dass die wenigen offenbar schon während des normalen Zustandes im Körper vorhanden gewesenen Bacterien nun auf einmal lebens- und vermehrungsfähig wurden, und sich wunderbar schnell zu einer ungemeinen Menge vermehren konnten; der unzweifelhafte Fall, wo, bei sicherem Ausschluss einer Infection, nur das Einverleiben einer geringen Menge eines chemischen Giftes nöthig war, um die im Körper präexistirenden niedrigsten Organismen gerade so, ja noch erstaunlich viel schneller zu vermehren, als dies bei einer wirklichen Infection der Fall wäre. Diese Thatsache unterstützt wesentlich die Meinung, dass bei wirklicher Infection neben den eingepflichten organischen Keimen auch das gleichzeitig vielleicht damit verbundene chemische Gift oder Ferment nicht bedeutungslos ist. (*Aus dem pharmacol. Institut. d. Univ. Würzburg d. Centralbl. f. d. med. Wiss. 1882. 5. Med. chirg. Rundsch. Jahrg. XXIII. p. 533.*) C. Sch.

**Hyoscinum hydrojodatum.** — Dr. E. Emmert theilt mit, dass Ladenburg aus dem sogenannten amorphen Hyoseyamin von Merck das reine Alkaloid, welches er Hyoscin nannte, darstellte. Das Hyosc. hydrojod. ( $C^6H^{13}NHJ$ ) ist eine bräunliche, bröckliche, krystallinische Masse.

Verf. experimentirte mit einer Lösung von  $\frac{1}{10}$  % und einer von  $\frac{1}{2}$  %, wonach sich zeigte, dass ein Tropfen der schwächeren Lösung schneller und kräftiger auf Pupille und Accommodation wirkt, als ein Tropfen einer Atropinlösung von  $\frac{1}{2}$  %; ferner, dass Hyoscin dem Eserin grösseren Widerstand entgegensetzt, als Atropin, dass aber die Wirkung einer Hyoscinlösung von 0,01 : 10 auf Pupille und Accommodation weniger anhält als eine Atropinlösung von 0,05 : 10, oder wenigstens durch Eserin leichter aufzuheben ist. (*Archiv f. Augenheilkunde v. Knapp u. Schweigger XI. 2. Heft. Med. chirg. Rundschau. Jahrg. XXIII. p. 527.*) C. Sch.

**Das Vorhandensein von Kupfer** im Brode wurde von Van der Berghe durch eine Reihe von Versuchen in solchem, das aus verschiedenen Bäckereien und zu verschiedenen Zeiten entnommen worden war, sowie in dem zum Backen verwendeten Mehle festgestellt und von ihm daraus geschlossen, dass die Kupfermenge, welchem man im Brode im Verhältniss von  $\frac{8 \text{ bis } 10}{1000000}$  findet, demselben nicht künstlich zugesetzt wurde, sondern bereits vorher im Weizen als normales Kupfer existirte.

Verf. erklärt es im Interesse der öffentlichen Gesundheitspflege für wünschenswerth, dass die Kupfermenge festgestellt würde, die normales Brod enthalten darf, da bekanntlich das gesundheits-schädliche Kupfersulfat ein Mittel abgiebt, das es ermöglicht, Brod von gutem Aussehen mit schlechtem Mehle zu bereiten. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 160; Soc. de méd. de Gand.*) C. Kr.

**Untersuchungen über das Ozon.** — Mailfert fand, indem er die Einwirkung von Ozon auf Quecksilber-, Silber- und Bleisalze, sowie auf einige Schwefelverbindungen studirte, folgende Resultate von practischem Interesse: Mercuronitrat wird von Ozon vollständig zersetzt: es bildet sich Mercurinitrat, das in Lösung bleibt und ein gelber Niederschlag von Trimercurinitrat oder Salpeter-Turpeth (basisch salpetersaures Quecksilberoxyd.)

Mercurosulfat giebt analoge Resultate: ein saures Mercurisulfat und einen gelben Niederschlag: Mineral-Turpeth (basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd.)

Mercurchlorid zersetzt sich etwas langsamer als beide vorhergehenden Salze, doch ist seine Zersetzung gleichfalls vollständig; es bildet sich Mercurichlorid und ein ziegelrother Niederschlag, der ein basisches Quecksilberchlorür zu sein scheint.

Mercurbromid verhält sich analog dem vorhergehenden: Bildung von Mercuribromid und basischem Quecksilberbromür.

Bei Jodquecksilber erfolgt die Einwirkung äusserst langsam, so dass nach einem 15 Stunden anhaltenden Durchleiten von Ozon der Niederschlag kaum einige röthliche Spuren zeigt, welche das Vorhandensein eines basischen Quecksilberjodüres anzuzeigen scheinen.

Silberniträt giebt durch die Einwirkung von Ozon einen schwarzen, schwach bläulichen, flockigen Niederschlag von Silberdioxyd. Bei mehreren Versuchen zerlegte sich dieser Niederschlag und bildete das ursprüngliche Niträt aufs neue. Diese Zersetzung des Dioxyses und Wiederherstellung des ersten Salzes erzeugt sich viel rascher, wenn man die Flüssigkeit umschüttelt.

Silbersulfat giebt mit Ozon gleichfalls einen Niederschlag von Silberdioxyd, doch zeigt sich derselbe viel haltbarer wie der mit Niträt erhaltene.

Auf Chlorsilber und Cyansilber wirkt Ozon nur sehr wenig ein. Es bildet sich jedoch auch bei ihnen nach einer sehr verlängerten Einwirkung auch Silberdioxyd. Alle basischen Salze des Bleis geben mit Ozon behandelt braunes Oxyd; ebenso verhält es sich mit mehreren Bleisalzen, dem Acetat, Formiat, Carbonat, Sulfat, Chlorür, Nitrat, Oxalat und Phosphat. Mit den 4 letzten Salzen erfolgt jedoch die Einwirkung sehr langsam. Wärme begünstigt dieselbe. Mit Acetat und Formiat erhält man, wenn die Reaction unter gewissen Umständen und in Gegenwart von wenig Ozon erfolgt, braungelbe Flüssigkeiten, die filtrirt klar erscheinen und sich lange Zeit in mit eingeriebenen Stopfen verschlossenen Gläsern gut halten. Die auf diese Weise mit Acetat erhaltenen Flüssigkeiten geben mit Schwefelsäure behandelt einen fleischfarbigen Niederschlag, durch Salzsäure einen weissen, schwach gelben und durch Ammoniak einen orangegelben im Ueberschusse des Fällungsmittels unlöslichen Niederschlag.

Durch Kali oder Natron wird ein orangegelber in einem Ueberschusse des Fällungsmittels kalt löslicher Niederschlag erhalten, der in der Hitze sich weniger gut löst. Werden Acetat und Formiat dagegen einer sehr verlängerten Einwirkung von Ozon ausgesetzt, so veranlassen sie die Bildung von Kohlensäure und braunem Oxyd. Bleiglätte geht gleichfalls unter dem Einflusse von Ozon in braunes Oxyd über. Erfolgt die Einwirkung in Gegenwart von Kali, so bildet sich Kaliumplumbat, das mit einer Säure behandelt einen Niederschlag von braunem Oxyd giebt.

Mit Schwefelkupfer, -antimon, -zink, -cadmium, sowie mit Schwefelalkalien und -erdalkalien erhält man durch Einwirkung des Ozons Sulfate. Schwefelnickel und -cobalt verwandeln sich zunächst in Sulfate, dann, wenn man mit der Ozoneinwirkung fortfährt, wird ein Theil der Schwefelsäure in Freiheit gesetzt und bilden sich Hyperoxyde.

Schwefelgold giebt einen Goldniederschlag und Schwefelsäure. Mit Schwefelplatin, -silber, und -wismuth erhält man gleichfalls freie Schwefelsäure. Die Schwefelverbindungen des Quecksilbers werden von Ozon nur sehr langsam angegriffen. Jene, die man durch Fällung herstellte, geben kaum einige Spuren Schwefelsäure oder saure Salze, nachdem sie mehr als 30 Stunden einem Ozonstrom unterworfen worden waren. Das Angreifen erfolgt weniger langsam, wenn man diese Niederschläge mit Wasser in Gläsern mit Ozon behandelt und von Zeit zu Zeit umschüttelt.

Die sehr verlängerte Einwirkung von Ozon auf Schwefelmangan, -palladium, und -blei lässt jedes dieser Metalle zu Hyperoxyd werden und allen Schwefel zu Schwefelsäure, welche in Freiheit bleibt. Schwefelmangan giebt ausserdem Uebermangansäure. Diese Resultate sind identisch mit jenen, die man erhält, wenn



man Ozon auf die correspondirenden Sulfate einwirken lässt.  
(*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 200.*) C. Kr.

**Kolanüsse** wurden von Heckel und Schlagdenhauffen analysirt und folgende Zusammensetzung derselben gefunden:

Caffeïn . . .	2,348 g.	} Löslich in Chloroform.
Theobromin . .	0,023 -	
Tannin . . .	0,027 -	
Fett . . .	0,585 -	
Tannin . . .	1,591 -	} Löslich in Alkohol.
Kolaroth . . .	1,290 -	
Glucose . . .	2,875 -	
Salze . . .	0,070 -	
Amylum . . .	33,754 -	
Gummi . . .	3,040 -	
Farbstoffe . .	2,561 -	
Proteïnstoffe .	6,761 -	
Asche . . .	3,325 -	
Wasser . . .	11,919 -	
Cellulose . .	29,831 -	
<hr/>		
100,000 g.		

Die Kola- oder Gurunüsse stammen von *Sterculia acuminata* und werden in Mittelafrika von den Eingeborenen als Nahrungsmittel sehr geschätzt und spielen dort eine ebenso wichtige Rolle wie Maté und Coca in Amerika. Auch soll man sie oft dazu verwenden, verdorbenes Wasser geniessbar zu machen, was in jenen oft an gutem Trinkwasser Mangel leidenden Gegenden des tropischen Afrikas jedenfalls von grossem Werthe ist und wohl dem Tannin-Caffeïn-Theobromin und Glucosegehalt der Früchte zugeschrieben werden muss.

Die Kolanüsse sind reicher an Caffeïn als der geschätzteste Kaffee, sie enthalten dasselbe frei und nicht an eine organische Säure gebunden wie im Kaffee, auch von Theobromin enthalten sie eine beträchtliche Menge. Von Glucose, von der Cacao keine Spur aufweist, enthalten sie ebenfalls eine beachtenswerthe Menge. Da sie überdies dreimal soviel Stärkmehl als der Cacao enthalten, so erklärt sich daraus ihre Werthschätzung als Nahrungsmittel. Von Fett ist in den Kolanüssen wenig enthalten, bekanntlich im Gegensatz zum Cacao. Ein Theil ihres Tannins ähnelt der Kaffee-gerbsäure. Das in ihnen enthaltene Kolaroth ist dem von Payen Cacaoroth genannten Farbstoffe des Cacaos sehr ähnlich.

Die bereits in Afrika gegen Darmbeschwerden, Leberleiden und Schwäche der Verdauungskänäle als tonisches Kaumittel ähnlich der von den Indiern so hochgeschätzten Arekanuss angewandte Droge dürfte sich bald durch ihre kostbaren adstringirenden Eigen-

schaften vermöge ihres bedeutenden Tanningehaltes und der vereinigten Wirkung von Caffein und Theobromin eine ausgezeichnete Stelle an Seite der Coca im Arzneischatze erringen. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 163.*) C. Kr.

**Ueber Milch, die ansteckende Krankheiten verbreitende Fermente enthält**, sagt Bouchardat, dass die in diesem Falle drohende Gefahr noch lange nicht genug gewürdigt und erforscht sei. Von England aus wurden Beobachtungen mitgetheilt, welche die Wichtigkeit der Sache beweisen. Obgleich noch nicht festgestellt ist, dass Schwindsucht durch den Genuss von Milch, die von an Tuberculose leidenden Kühen stammt, auf den Menschen übertragen werden kann, so empfiehlt der Verf. doch sehr, solche Milch jedenfalls nicht unabgekocht zu verwenden. Eiterige Milch, die von Kühen stammt, die an Augenliderentzündung leiden, gilt dafür, bei Erwachsenen Mundfäule und bei Kindern Mundentzündung zu verursachen. Waren Kühe von seuchenartig auftretendem Ekzema ergriffen, so erzeugte ihre Milch Wirkungen, die verschiedenartig beurtheilt wurden. Gewiss ist, dass das Schwein die Krankheit der Kuh sich zuziehen kann, wenn es von ihrer Milch säuft.

In England wird der durch Vermittlung von Milch erfolgenden Uebertragung von Microben contagiöser Krankheiten (Phthisis, Typhus, Scharlach, Mundfäule etc.) auf den Menschen grosse Wichtigkeit beigelegt und wurden dort verschiedene auf diese Weise verbreitete Typhusepidemien beobachtet, so 1870 in Islington und einige Zeit darauf in Paddington.

Bei einer 1873 in London ausgebrochenen Epidemie wurde nach langem vergeblichen Forschen die Ursache in dem verdorbenen Wasser eines Brunnens auf dem betreffenden Pachtthofe gefunden, mit dem man die Milchgeschirre ausspülte. In diesen Brunnen drang durch den Boden von dem Inhalte einer nebenliegenden Abtrittsgrube, in die man die Abgänge eines Typhuskranken geleert hatte. Hierdurch gelangten die Ansteckungsstoffe in die Milch und durch diese nach London, wo der Hauptheerd der Epidemie in dem Stadtheile sich befand, in den diese Milch geliefert wurde. Seitdem sind noch öfters Fälle von durch den Genuss von Milch vermittelter Ansteckung veröffentlicht worden.

So berichtete in diesem Jahre Dr. Hart dem internationalen Congresse für medicinische Wissenschaften über 71 Fälle dieser Art, wovon 50 Typhus, 14 Scharlach und 7 Diphtheritis betreffen.

Zweifellos verdient das Uebertragen ansteckender Krankheiten durch spezifische Microbe enthaltende Milch eine ernstliche Beachtung, da wie bekannt die Milch eine für viele Microbe vorzügliche Culturflüssigkeit abgibt. Auffallend ist es dem Verf., dass in Frankreich, wo die Milch bei der Ernährung eine viel grössere Rolle spielt wie in England, bis jetzt noch kein Fall einer der-

artig übertragenen Ansteckung veröffentlicht wurde. Er empfiehlt sehr, recht vorsichtig zu sein und immer nur Milch von gesunden Kühen und frei von jeder verdächtigen Beimischung zu genießen und wo man nicht ganz sicher ist, dieselbe nur dann zu verwenden, nachdem man sie abgekocht hat. (*L'Union pharmaceutique. Tome XXIII. pag. 155.*) C. Kr.

**Die volumetrische Bestimmung von Kupfer und Blei** wird von P. Casamayor durch Fällen ihrer alkalischen Lösungen mit einer titrirten Schwefelnatriumlösung ausgeführt. Dieses Verfahren war bereits vor längerer Zeit von Pelouze angewendet und veröffentlicht worden. Das Kupfer wurde hierbei in viel Ammoniak gelöst und dann von einer titrirten Schwefelnatriumlösung so lange zugesetzt, bis die blaue Farbe verschwunden war.

Da dem Verf. viele auf diese Weise ausgeführte Bestimmungen zeigten, dass dieser Zeitpunkt nicht leicht ganz genau zu erkennen ist, so verwendet er jetzt statt einem Ueberschusse von Ammoniak eine Lösung von 173 g. Tart. natronat. in 480 C.C. Aetznatronflüssigkeit von 1,14 spec. Gew., die mit Wasser auf 1 Liter ergänzt wird. In eine Porzellanschale, welche die Kupferlösung enthält, wird von dieser alkalischen Flüssigkeit ein geringer Ueberschuss zugesetzt, dann bis nahe zum Sieden erhitzt und so lange von der Schwefelnatriumlösung zugefügt, bis ein Tropfen davon keine Trübung mehr erzeugt. Man rührt, sobald sich der schwarzbraune Niederschlag von Schwefelkupfer bildet, kräftig um und bewirkt dadurch, dass derselbe sich zusammenballt und zu Boden sinkt, während die überstehende Flüssigkeit fast farblos und bei genügend kräftigem, nöthigenfalls wiederholtem Umrühren, klar erscheint.

Gegen Ende der Reaction wird die Trübung, welche ein zugesetzter Tropfen hervorbringt, schwächer, doch lässt sich dieselbe bis zuletzt dennoch genau erkennen, da der sich zu Boden setzende Niederschlag die hellen Wände der Porzellanschale freilässt. Hierdurch ist die geringste Trübung leicht zu erkennen, so dass eine Lösung von 1 g. Kupfer in 30000 C.C. Flüssigkeit auf Zusatz eines Tropfens des Reagenses noch eine braune Wolke zeigt.

Dasselbe Verfahren lässt sich zum Bestimmen von Blei anwenden. Bleisulfat löst sich leicht in der alkalischen Tartratlösung. Das Schwefelblei wird ebenso wie das Schwefelkupfer gefällt, ballt sich ebenso leicht wie dasselbe zusammen und erscheint das Ende der Reaction gleichfalls sehr deutlich. Die Schwefelnatriumlösung hält sich in gut verschlossenen Gläsern lange Zeit unverändert. (*Annales de Chimie et de Physique. Serie 5. Tome XXVI. p. 141.*) C. Kr.

**Schwefelstickstoff.** — Berthelot und Vieille berichten, dass dieser von Fordos und Gélis entdeckte krystallisirende, sehr

gut und schön definirte Körper von Demarcay neuerdings einer Untersuchung unterworfen wurde. Bekanntlich gewinnt man den Schwefelstickstoff  $\text{NS}^2$ , indem man Ammoniakgas auf Chlorschwefel einwirken lässt. Das Chlor der Letzteren vereinigt sich mit dem Wasserstoff des Ammoniaks, um Salzsäure und darauf folgend salzsaures Ammoniak zu bilden, während zu gleicher Zeit Schwefelstickstoff mit Schwefel gemischt entsteht.



Der Schwefelstickstoff hält sich in feuchter und in trockner Luft. Er kann wiederholt angefeuchtet und bei  $50^\circ$  getrocknet werden, ohne eine beachtenswerthe Veränderung zu erleiden. Unter dem Hammer explodirt er mit Heftigkeit. Gegen Stoss ist seine Empfindlichkeit geringer als jene von Knallquecksilber oder Diazobenzolnitrat. Beim Erhitzen auf  $207^\circ$  verbrennt er rasch. Dieses Abrennen erfolgt jedoch viel langsamer, wie das von Knallquecksilber. Sein spec. Gew. ist 2,22 bei  $15^\circ$ . Das Volum des aus 1 g. entwickelten Gases wurde als 243 C. C. betragend gefunden. Die Theorie berechnet hierfür 242,1 C. C.

Im geschlossenen Gefässe wurde als Spannung ein Druck in Kilogramm auf den Quadratcentimeter gefunden:

Bei einer Dichtigkeit der Ladung.	Schwefelstickstoff.	Knallquecksilber.
von 0,1	815	480
- 0,2	1703	1703
- 0,3	2441	2700.

Der durch die Explosion erzeugte Druck ist demnach bei Schwefelstickstoff annähernd ebenso stark wie der für Knallquecksilber bei einer gleichen Ladungsdichtigkeit gefundene. Wenn der explodirende Körper in seinem eignen Volum verpuffte, würde die Spannung die doppelte wie mit Knallquecksilber sein. Allein da die Zersetzungsgeschwindigkeit eine sehr ungleiche ist, so folgt hieraus, dass die Wirkung der 2 Körper, wenn man sie als Explosionsstoffe betrachtet, welche die Rolle von Zündern spielen, eine sehr verschiedene ist. (*Bulletin de la Société chimique de Paris Tome XXXVII. pag. 388.*) C. Kr.

**Die Bestimmung des Stickstoffs in salpetersauren und salpetrigsauren Verbindungen als Ammoniak** führt A. Guyard (Hugo Tamm) nach folgender einfachen, gute Resultate gebenden Methode aus. Dieselbe beruht auf der Thatsache, dass bei Gegenwart von Sumpfgas (Methylwasserstoff) und Natronkalk in der Rothglühhitze alle Stickstoffverbindungen sich vollständig in Ammoniak umwandeln. Es ist dies Verfahren im Uebrigen ein ganz gleiches, wie es die Stickstoffbestimmungsmethoden von Péligot, Will und Varrentrapp einhalten und wird vom Verf. in folgender Weise ausgeführt:

5 g. vorhergetrocknetes Natriumacetat werden mit 45 g. Natronkalk innig gemengt. 10 bis 15 g. hiervon werden zunächst in die Verbrennungsröhre gebracht und sind dazu bestimmt, das Ammoniakgas durch einen Strom von Methylwasserstoffgas vollständig auszutreiben. Zu 35—40 g. des Gemenges von Natriumacetat mit Natronkalk mischt man nun 4—5 Decig. des zu untersuchenden stickstoffhaltigen Körpers, bringt die Mischung in das Verbrennungsrohr, füllt dasselbe mit gewöhnlichem granulirtem Natronkalk an und verfährt dann weiter in der bekannten bei Stickstoffbestimmungen üblichen Weise. Dieses so einfache Verfahren empfiehlt Verf. als dasjenige, welches ermöglicht in einer einzigen Arbeit sämmtlichen Stickstoff aus allen seinen Verbindungen als Ammoniak zu bestimmen. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVII. No. 10. pag. 445.*) C. Kr.

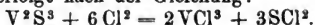
**Prüfung des Branntweins auf Fuselöl.** — Man verfährt nach L. Marquardt wie folgt, ca. 30—40 g. Branntwein verdünnt man auf ungefähr 12—15 % mit Wasser, schüttelt diese Flüssigkeit mit ca. 15 C.C. gereinigten Chloralchloroforms aus, schüttelt die abgetrennte Chloroformschicht noch einmal mit dem gleichen Volumen Wasser und lässt sie nach Abscheidung von dem Wasser bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten, bis der Chloroformgeruch eben verschwunden ist. Den Rückstand übergiesst man mit wenig Wasser, fügt 1—2 Tropfen  $\text{H}^2\text{SO}^4$  und dann allmählich soviel einer Kaliumpermanganatlösung hinzu, dass die Mischung nach 24 Stunden noch roth ist. Man lässt sie in einem verkorkten Reagensglase ruhig stehen. Bald bemerkt man den Geruch nach Valeraldehyd, der später valeriansaurem Amyl-äther Platz macht, bis zuletzt (nach ca. 24 Stunden) reiner Valeriansäuregeruch übrig bleibt, den man dann durch Wärme noch mehr hervortreten lassen kann. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1665.*) C. J.

**Bromeampherderivate.** — Nach Th. Swarts wirkt Phosphorchlorobromid schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr energisch auf Campher ein. Neben viel Nebenproducten entsteht eine schön krystallisirende, bei  $164^{\circ}$  schmelzende Substanz von der Zusammensetzung  $\text{C}^{10}\text{H}^{14}\text{Br}^4$ .

Durch Einwirkung von Phosphorpentabromid auf Monobromcampher und Erwärmen auf dem Wasserbade wurde ein Bibromcampher erhalten, der sich aus Alkohol in schönen prismatischen Krystallen ausschied. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1621.*) C. J.

**Vanadintrichlorid** wurde bisher schwierig aus dem Tetrachlorid erhalten. Nach W. Halberstadt gewinnt man es viel leichter aus dem Trisulfid.  $\text{V}^2\text{S}^3$  wird in einer Verbrennungsröhre,

deren verjüngtes Ende in einen Destillirkolben mündet, einige Stunden bei gelinder Temperatur im Chlorstrome behandelt. Es destillirt eine dunkelbraune Flüssigkeit über. Steigt die Temperatur zu hoch, so entsteht am Ende der Verbrennungsröhre ein violetter Ansatz von Vanadintrichlorid. Die dunkle Flüssigkeit wird der Destillation unterworfen, Chlorschwefel destillirt über,  $\text{VCl}^3$  bleibt im Rückstand und wird zur vollständigen Entfernung von  $\text{SCl}^2$  bei  $150^\circ$  im Kohlensäurestrome behandelt. Die Bildung des Vanadintrichlorids erfolgt nach der Gleichung:



Durch Eindunsten der wässrigen Lösung des Vanadintrichlorids über  $\text{H}^2\text{SO}^4$  im Exsiccator scheiden sich grün gefärbte Krystalle ab. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1619.*) C. J.

**Ueber Reactionen des Sulfurylchlorids** berichten P. Köchlin und K. Heumann.

1) Sulfurylchlorid und Phosphor. Mit gelbem Phosphor tritt selbst beim Erwärmen nur schwache Reaction ein, auf rothen dagegen wirkt  $\text{SO}^2\text{Cl}^2$  schon in der Kälte äusserst lebhaft nach der Gleichung:



indem Ströme von  $\text{SO}^3$  entweichen.

2) Sulfurylchlorid und Arsen. Gepulvertes Arsen wurde in obigem Verhältnisse mit Sulfurylchlorid übergossen und die Reaction durch Kochen am Rückflusskühler unterstützt. Die Reaction verläuft auf dieselbe Weise unter Bildung von  $\text{AsCl}^3$  und  $\text{SO}^3$ .

3) Auch Sulfurylchlorid und Antimon wirken im Sinne der obigen Gleichung auf einander ein. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1736.*) C. J.

**Veränderung conservirter Milch.** — O. Loew untersuchte Milch, welche 8 Jahre lang conservirt und seiner Zeit nur 40 Minuten lang im geschlossenen Dampfstopfe auf  $101^\circ$  Grad erhitzt worden war. Die Milch (400 C.C.) stellte eine schwach-sauer reagirende, bräunliche Flüssigkeit dar, mit einer Fettschicht und einem geringen Bodensatz (1,41 g.). Der Geschmack war intensiv bitter, der Milchzucker als solcher war völlig verschwunden und in Lactose und Glycose verwandelt, das Casein und Eiweiss vollständig in Pepton übergegangen. Ein Theil des Peptons hatte indessen weitere Zersetzung erfahren; denn Leucin, Tyrosin und Ammoniak liessen sich leicht nachweisen.

Der oben erwähnte Bodensatz bestand zum grösseren Theile aus harten, selbst in kochendem Wasser und in Alkohol gänzlich unlöslichen Kugeln. Beim Kochen mit Kalilauge wurde eine Lösung erhalten, welche beim Neutralisiren die charakteristischen

Nadeln des Tyrosins abschied, so dass also ein Anhydrid des letzteren zweifelsohne vorlag. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 1482.)

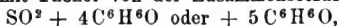
C. J.

**Eine lose Verbindung von Phenol mit Kohlensäure.** Salicylsäure oder Paraoxybenzoesäure im hermetisch verschlossenen Rohre zwei Stunden lang auf  $250-260^{\circ}$  erhitzt, wird nach A. Klepl glatt in Phenol und  $\text{CO}^2$  zersetzt. Beim Abkühlen erstarrt der Röhreninhalt zu Krystallen, welche den Kochsalzpyramiden mit treppenförmigen Wänden gleichen. Beim Öffnen des in Kältemischung abgekühlten Rohres entweicht viel  $\text{CO}^2$  und die Krystalle werden weiss, undurchsichtig. Durch gelindes Erhitzen, sowie nach dem Uebergiessen mit Wasser oder Alkohol, Aether, Chloroform sieht man reichlich  $\text{CO}^2$  daraus entweichen und Phenol wird frei oder geht in Lösung.

Das krystallisirte Product der auf  $260^{\circ}$  erhitzten Salicylsäure und Paraoxybenzoesäure darf demnach als eine lose, sogenannte moleculare Verbindung von Kohlensäure und Phenol angesehen werden. (*Journ. pract. Chem.* 25, 464.)

C. J.

**Eine Verbindung von Schwefligsäureanhydrid mit Phenol** erhielt A. Hölzer, indem er  $\text{SO}^2$  in trocknes Phenol leitete. Bei nachfolgender Destillation ging bei  $140^{\circ}$  ein gelbes Oel über, welches zu sehr grossen, schön ausgebildeten rhombischen Tafeln erstarrte. Die Krystalle schmelzen zwischen  $25$  und  $30^{\circ}$  und entstehen wieder, wenn die schweflige Säure nicht entweichen kann. An der Luft oder im Vakuum verlieren sie dieselbe rasch, indem sie zerfliessen und Phenol zurücklassen, welches nach kurzer Zeit in seiner gewöhnlichen Form langer Nadeln wieder krystallisirt. In derselben Weise werden sie bei Destillation in einem Strome von  $\text{CO}^2$  zersetzt, während man sie in einem Strome von  $\text{SO}^2$  sogar durch eine dunkelroth glühende Röhre destilliren kann, ohne dass irgend erhebliche Mengen von Zersetzungsproducten entstünden. Die Krystalle sind eine lose Verbindung, eine Molecularaddition, von  $\text{SO}^2$  mit Phenol von der Zusammensetzung



was wegen der leichten Zersetzbarkeit derselben noch nicht genau festgestellt ist. (*Journ. pract. Chem.* 25, 462.)

C. J.

**Ueber Thallium- und Lithiumsalze berichtet Prof. Rammeisberg.**

1) Trithalliumphosphat  $\text{Ti}^3\text{PO}^4$ . Sättigt man Phosphorsäure mit Thalliumcarbonat, so scheidet sich beim Erkalten  $\text{Ti}^3\text{PO}^4$  in feinen Nadeln ab, während in der Flüssigkeit ein minder basisches Salz zurückbleibt.

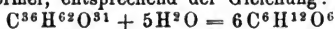
2) Monothalliumphosphat  $\text{TiH}^2\text{PO}^4$  krystallisirt, wenn man  $\text{H}^3\text{PO}^4$  nicht ganz mit  $\text{Ti}^2\text{CO}^3$  sättigt. Durch Glühen geht es in ein farbloses Glas von Metaphosphat über.

3) Trilithiumphosphat  $\text{Li}^3\text{PO}^4$  wird analog erhalten.

4) Monolithiumphosphat  $\text{LiH}^2\text{PO}^4$  bleibt in der Flüssigkeit, wenn man  $\text{Li}^2\text{CO}^3$  mit etwas überschüssiger  $\text{H}^3\text{PO}^4$  behandelt und den Niederschlag des vorigen abfiltrirt. Bei 200—250° erhitzt, verliert es die Hälfte des Wassers, indem sich saures Pyrophosphat  $\text{H}^2\text{Li}^2\text{P}^2\text{O}^7$  bildet. In stärkerer Hitze schmilzt es zu einem klar bleibenden Glase von Metaphosphat  $\text{LiPO}^3$ . (*Ann. Phys. Chem.* 16, 694.) C. J.

**Härten des Stahls durch Druck.** — Nach L. Clément wird Stahl auf Rothgluth erwärmt und dann bis zur Abkühlung einem starken Druck ausgesetzt. Der so behandelte Stahl zeigt eine ganz besondere Härte, ein moleculares Zusammenziehen und eine Feinheit des Korns, dass die Politur ihm das Ansehen von polirtem Nickel giebt. Da man den Druck beliebig und leicht variiren kann, so wird man hierdurch beliebige Härtegrade erzielen können. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 6, 443.) C. J.

**Die Elementarzusammensetzung der Stärke** hat F. Salomon von neuem einem sorgfältigen Studium unterzogen und zu  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$  resp. einem Multiplum dieser Formel gefunden, während Nägeli  $\text{C}^{36}\text{H}^{62}\text{O}^{51}$  als die richtige anerkannt sehen wollte. Salomon sorgt mit grösster Vorsicht für absolut chemisch reine und trockne Stärke und führte diese in Dextrose über. 100 Theile  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$  müssen 111,1 Theile  $\text{C}^6\text{H}^{12}\text{O}^6$  geben, während bei der Nägeli'schen Formel, entsprechend der Gleichung:



nur 109,09 Theile Dextrose zu erwarten sind. Correct ausgeführte Versuche ergaben die Richtigkeit der Formel  $\text{C}^6\text{H}^{10}\text{O}^5$ . (*Journ. pract. Chem.* 25, 348.) C. J.

**Elektricität der Flamme.** — Die Ansichten über die Elektricität der Flamme sind verschieden; während Pouillet annimmt, dass die Elektricität der Flamme durch den Verbrennungsprocess als solchen bedingt ist, entsteht sie nach Matteucci dadurch, dass die Flamme sich gegen die als Elektroden eingeführten Metalle wie ein Elektrolyt verhält.

Ausführliche Versuche von J. Elster und H. Geitel lassen dieselben zu folgenden Schlüssen kommen. Durch den Verbrennungsprocess an sich wird freie Elektricität innerhalb der Flamme nicht erzeugt; dagegen haben die Flammengase und die die Flamme unmittelbar umhüllende Luftschicht die Eigenschaft, im Contact mit Metallen oder Flüssigkeiten dieselben ähnlich wie ein



Elektrolyt zu erregen. Zu dieser elektrolytischen Erregung kommt noch eine durch den Glühstand der Elektroden bedingte thermoelektrische hinzu. Alsdann ist die Grösse und Art der elektrischen Erregung:

- 1) unabhängig von der Grösse der Flamme;
- 2) abhängig von der Natur und Oberflächenbeschaffenheit der Elektroden;
- 3) abhängig von der Natur der verbrennenden Gase;
- 4) abhängig von dem Glühzustande der Elektroden. (*Ann. Phys. Chem.* 16, 193.) C. J.

**Synthetische Oxalsäure.** — V. Merz und W. Weith haben schon früher gezeigt, dass Kalium- und Natriumformiat durch stürmisches Erhitzen in Oxalat übergehen. Als Resultat weiterer Versuche ermittelten sie: Das Natriumformiat wird im Diphenylaminbade ( $310^{\circ}$ ) noch kaum zersetzt, bei  $360^{\circ}$  (Quecksilberbad) geht es überwiegend in Carbonat, bei  $440^{\circ}$  (Schwefelbad) dagegen hauptsächlich in Oxalat über.

Zur Darstellung desselben führt man Aetznatron (Natronkalk) mittelst Kohlenoxyds synthetisch in Natriumformiat über. Aus diesem Natriumformiat erhält man bei stürmischem Erhitzen über  $400^{\circ}$  und möglichstem Ausschlusse der Luft 70 und mehr Procent Dinatriumoxalat; der Rest ist Carbonat. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 1507.) C. J.

**Acetessigsäure im Harn.** — R. von Jacksch gelangte bei seinen Bemühungen, die Substanz zu isoliren, welche in manchen Harnen die Rothfärbung derselben mit Eisenchlorid bedingt, zu einer in Wasser, Alkohol und Aether löslichen Säure, welche selbst, sowie auch ihre Salze schon in Spuren mit  $\text{Fe}^2\text{Cl}^6$  sich roth färbten.

Das Kupfersalz zeigte die Zusammensetzung des acetessigsäuren Kupfers. Es wird hierdurch die von Tollens ausgesprochene Vermuthung, die fragliche Substanz sei Acetessigsäure, als richtig erwiesen. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 1496.) C. J.

**Dichlorkampher** wurde von Cazeneuve in der Weise dargestellt, dass er 760 g. gewöhnlichen Kampher bei gelinder Wärme in 230 g. absolutem Alkohol löste, erkalten liess und dann fünf Tage lang einen Strom trocknen Chlorgases hindurchleitete. Die Flüssigkeit erhitzte sich hierbei durch den Einfluss des Chlors. Man unterhielt eine Temperatur von  $80-90^{\circ}$ . Es entweicht Salzsäure und Chloral wird gebildet, während sich der Kampher in Dichlorkampher umwandelt. Die klebrige Flüssigkeit wird auf dem Dampfbade erwärmt und zur Entfernung von Chloral und Salzsäure so oft wiederholt mit Wasser behandelt, bis dasselbe nicht mehr

sauer reagirt. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einer weissen, weichen Krystallmasse, die bei  $89^{\circ}$  schmilzt und aus Dichlorkampher und verwandten Körpern besteht. 0,596 dieser Masse gab 0,704 AgCl, also 29,02 % Chlor. Die Theorie berechnet für Dichlorkampher  $C^{10}H^{14}Cl^2O = 32,12\%$ . Diese Masse in gleichem Volum Alkohol von  $93^{\circ}$  gelöst, lässt in der Kälte einen teigigen Niederschlag sich absetzen, den man in heissem Alkohol löst und aus dem dann reiner Dichlorkampher in voluminösen glänzend weissen Prismen sich absetzt; deren Analyse ergibt:

	Gefunden:		Berechnet für $C^{10}H^{14}Cl^2O$ .
C . .	54,35	54,54	54,29
H . .	6,22	6,34	6,33
Cl . .	32,10	31,90	32,12
O . .	7,33	7,22	7,26
	100,00	100,00	100,00.

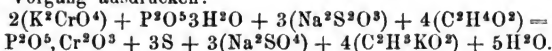
Die Ausbeute ist beträchtlich. Die Krystalle sind doppeltstrahlenbrechend. Das spezifische Gewicht derselben ist: 1,2, während das des gewöhnlichen Kamphers bekanntlich 0,986 bis 0,996 ist. Er schmilzt genau bei  $96^{\circ}$ . Von  $96-200^{\circ}$  sublimirt Dichlorkampher ohne Zersetzung. Ueber  $200^{\circ}$  erhitzt zersetzt er sich unter Entwicklung von Salzsäure und Abscheiden von Kohle. Er siedet regelmässig bei  $263^{\circ}$ , wobei eine farblose nach einiger Zeit krystallisirende Flüssigkeit übergeht, die unter anderen Produkten unzersetzten mitübergegangenen Dichlorkampher enthält, während Kohle im Rückstand bleibt. Dichlorkampher lenkt die Polarisationsebene nach rechts:  $[\alpha]_j = +57,3^{\circ}$ . Dieses Drehungsvermögen bleibt ein gleiches, ob Alkohol oder Chloroform als Lösungsmittel dienen, was bekanntlich bei gewöhnlichem Kampher nicht der Fall ist. Dichlorkampher ist in Wasser unlöslich, nur in der Hitze löst sich davon eine sehr kleine Menge. In sehr kaltem Alkohol ist er wenig löslich, sein Lösungscoefficient steigt jedoch rasch mit der Temperatur und scheint er in der Hitze sich in jedem Verhältnisse darin zu lösen. In Aether ist er löslich und zerfliesst in dessen Dämpfen. In Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist er sehr leicht löslich. Unlöslich in kalter Essigsäure, löst er sich auch in der Wärme sehr wenig darin. Er zerfliesst nicht mit Chloralhydrat wie gewöhnlicher Kampher. Mit einer wässrigen Lösung von Aldehyd behandelt, geht er wie gewöhnlicher Kampher eine Art Molecularverbindung damit ein, welche jedoch viel schwerer als Wasser ist, während bekanntlich die Verbindung mit gewöhnlichem Kampher auf Wasser schwimmt. Verf. vermuthet, dass der Bildung von Dichlorkampher eine Monochlorkampherbildung vorausgeht. Dichlorkampher scheint ihm die unter den eingehaltenen Bedingungen des von ihm befolgten Verfahrens letzte zu erlangende Stufe der Chloreinwirkung auf Kampher zu sein, da ein weiter fort-

gesetztes Einleiten von Chlor ohne Erfolg bleibt. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVII. pag. 454.*) C. Kr.

**Chromphosphat und seine Verwendung in der Analyse und Industrie.** — A. Carnot fand, dass die seither üblichen Bestimmungsweisen des Chroms als grünes Oxyd oder als Blei- oder Baryumchromat sich gut durch Chromphosphat ersetzen lassen. Wird die schwachsaure Lösung eines Chromsalzes, der man ein alkalisches Phosphat und Natriumacetat zusetzte, gekocht, so schlägt sich die ganze Menge des Chroms als Phosphat nieder. Diese Fällung gelingt nicht allein mit den grünen, sondern auch mit den violetten Salzen, den Chlorverbindungen und Sulfaten des Chroms, sowie mit den Acetaten, jedoch nicht mit den Oxalaten. Das Verfahren eignet sich ebenso für die alkalischen Chromate, in welchem Falle die Einwirkung der Phosphorsäure jedoch mit der von Natriumhyposulfit combinirt werden muss, welches in der sauren Flüssigkeit energisch desoxydirend wirkt. Die Chromatlösung, der man eine genügende Menge Phosphorsäure oder Phosphat, sodann von dem Acetat und zuletzt Natriumhyposulfit zusetzte und die man schwach ansäuerte, wird etwa eine Stunde lang gekocht. Sie lässt dann alles Phosphat niederfallen mit ein klein wenig Schwefel, der vom Natriumhyposulfit herrührt. Das gefällte Phosphat ist ein grünes Hydrat und entspricht bei 100° getrocknet der Formel:  $P^2O^5, Cr^2O^3 + 6H^2O$ . Es wird mit heissem Wasser, in dem es fast unlöslich ist, oder noch besser mit heissen Lösungen von Acetat- und hierauf von Nitrattammonium gewaschen, die nach und nach die alkalischen Salze und die organische Säure wegnehmen. Durch Glühen wird es grau und ist dann seine Zusammensetzung durch folgende Formel ausgedrückt:  $P^2O^5, Cr^2O^3$ . Das Chromoxyd findet sich darin in dem Verhältnisse von 51,86 zu 100. Verfasser überzeugte sich durch viele Versuche von der raschen und genauen Erledigung der Bestimmungen nach dieser Methode, die noch den Vortheil bietet, ohne irgend eine besondere Schwierigkeit auch bei Gegenwart von Chlorüren und Sulfaten, die sich der Anwendung des grössten Theils der andern Verfahren entgegenstellen, sehr befriedigende Resultate zu geben.

Nach Ansicht des Verf. kann auch die Industrie den Vorgang verwerthen, indem sie Phosphorsäure und Natriumhyposulfit vereinigt auf die alkalischen Chromate einwirken lässt. Die erzeugte absolut unschädliche Farbe ist schön genug, um in der Malerei die benutzten giftigen Farben (aus Arsen, Kupfer etc.) zu ersetzen. Auch zum Färben der Stoffe liesse sich diese Farbe mit Vortheil verwenden, da es möglich ist, das unlösliche grüne Phosphat in den Geweben selbst zu erzeugen, indem man dieselben zuvor mit den für die Reaction erforderlichen löslichen Salzen imprägnirt. Man kann leicht die Menge der hierbei zu verwendenden Reagentien

nach Belieben, sei es für neutrale Chromate oder für Bichromate, berechnen. Für neutrales Kaliumchromat würde folgende Gleichung den Vorgang ausdrücken:



Verf. überzeugte sich, dass 2 Aequivalente des neutralen Chromates (= 1,947 g.) genau 3 Aequivalente des Hyposulfites (= 3,720 g. Krystalle) erfordern. Nimmt man die Salze genau in diesen Verhältnissen und kocht, so erhält man eine vollständige Fällung des Chromphosphates und lässt sich constatiren, dass die Flüssigkeit kein Hyposulfit mehr enthält, das blaues Jodstärkmehl zu entfärben vermöchte. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVII. pag. 482.*) C. Kr.

**Ueber die Verwendung von Tannin bei Wasseranalysen** theilt Jorissen Folgendes mit: Bouchardat, Fauré und besonders Kämmerer haben das Tannin empfohlen, um durch dasselbe die Gegenwart gewisser organischer Stoffe im Wasser nachzuweisen, und erklärte der letztere Chemiker alles Wasser für gesundheitsschädlich, das sich auf Tanninzusatz trübt. Verf. fand nun beim Analysiren eines Brunnenwassers, indem er nach Kämmerer's Anweisung 3 C.C. einer Tanninlösung 300 C.C. Wasser in geschlossenem Glase zusetzte, dass die Flüssigkeit sich sofort trübte. Der Abdampfdruckstand dieses Wassers war jedoch so gering an organischen Bestandtheilen, dass er in keinem Verhältnisse zu der erhaltenen Tanninfällung stand. Die schwachalkalische Reaction des Wassers veranlasste den Verf., zu 300 g. destillirtem Wasser einige Tropfen Chlorcalciumlösung zu setzen und 3 C.C. Tanninlösung zuzufügen; diese Flüssigkeit blieb klar, trübte sich jedoch sofort stark, als ihr eine Spur Ammoniak zugesetzt wurde. Aetzkali, Aetznatron und in geringerem Grade auch die Alkalicarbonate verhalten sich wie Ammoniak in Gegenwart eines Gemenges von Tannin mit einem Kalksalze in verdünnter Lösung. Die erhaltenen Niederschläge lösen sich leicht in einem Ueberschusse des Reagenses, sowie in verdünnten Säuren und selbst in Kohlensäure. Schmidt empfiehlt daher in seinem Lehrbuch der pharm. Chemie, in diesem Falle einen genügend grossen Ueberschuss von Tanninlösung zu verwenden, da Wasser, welches eine so geringe Menge Ammoniak enthält, dass sie weder mit Quecksilberchlorid noch mit Lackmuspapier nachgewiesen werden kann, mit Tannin eine Fällung geben würde, wenn sich Kalksalze darin fänden, was ja fast immer der Fall ist.

Diese empfindliche Reaction eines Gemenges von Tannin mit Kalksalzen auf schwach alkalische Lösungen lässt sich nach des Verf. Ansicht dazu benutzen, die Gegenwart von freien Alkalien oder Carbonaten und besonders von Ammoniak in gewissen Flüssig-

keiten nachzuweisen, die natürlich von Stoffen frei sein müssen, die geeignet wären, von Tannin oder Kalksalzen in verdünnter Lösung gefällt zu werden. Verf. mischte zu diesem Zwecke gleiche Mengen zweier Lösungen: 1 Tannin in 10 Alkohol und 1 Chlorcalcium in 10 Wasser. Ein Tropfen dieser Flüssigkeit destillirtem Wasser zugesetzt, welches so wenig Ammoniak enthält, dass es geröthetes Lackmuspapier kaum verändert, ruft die Bildung einer weissen Trübung hervor. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Mai 82. pag. 205.*) C. Kr.

**Wein aus Runkelrüben** als Ersatzmittel für den durch die Verheerungen der Phylloxera bewirkten Ausfall in der Weinproduction zu verwenden, wie dies neuerdings vorgeschlagen wurde, wird von J. Lefort entschieden widerrathen, da wie bekannt die Gährung der Runkelrüben nicht allein Weinalkohol, sondern auch das den Werth des Rübenspiritus beeinträchtigende Aldehyd, sowie Propyl-, Butyl- und Amylalkohol giebt, welche sämmtlich gesundheitsschädlich sind, während wir die möglicherweise beachtenswerthen physiologischen Eigenschaften des in einer Menge von 1—5 % in der Rübe sich findenden Betains noch nicht kennen. Ein vom Verf. angestellter Versuch lieferte demselben eine vergohrene blassrothe Flüssigkeit, welche 4—5 % Alkohol enthielt, dabei aber einen sehr unangenehmen Geschmack und widerlichen Rübengeruch besass, so dass sie selbst dem wenigst verwöhnten Gaumen nicht zusagen konnte. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 581.*) C. Kr.

**Caffein** wurde von Tanret in stärkeren als den bisherigen zu subcutanen Injectionen geeigneten Lösungen zu erhalten gesucht. Bekanntlich löst sich Caffein bei gewöhnlicher Temperatur nur im 93fachen seines Gewichtes Wasser, also 1 Centigramm auf 1 Cubikcentimeter. Viele der Salze des Caffeins, die in den therapeutischen Arbeiten erwähnt werden, existiren nicht und die, welche wirklich bestehen, können nicht angewendet werden, weil sie im Momente ihrer Auflösung sich in Säure und Caffein zerlegen, wobei letzteres sich ausscheidet, wenn die Wassermenge zu gering ist, um es aufgelöst zu erhalten. Caffein reagirt nicht auf Lackmuspapier und ist, weil nicht alkalisch, unfähig, die kleinste Säuremenge zu neutralisiren; wenn es mit gewissen Säuren Salze bildet, so sind dieselben weit davon entfernt, eben so beständig zu sein wie jene des grössten Theils anderer Alkaloide. In concentrirter Essigsäure löst sich Caffein reichlich. Wird diese Lösung freiwilliger Verdunstung überlassen, so verflüchtigt sich die Säure gänzlich und nicht ein Salz, sondern reines Caffein bleibt zurück. Es besteht also kein essigsäures Caffein. Aehnlich verhält es sich mit baldriansäurem Caffein, das nur den Geruch der Säure angenommen hat,

den es jedoch an der Luft oder durch einfaches Waschen wieder verliert. Auch mit Milchsäure und Citronensäure verhält es sich ähnlich und ist das Caffein. citricum genannte Präparat nur eine Mischung von Caffein und Citronensäure. Die organischen Säuren bilden mit Caffein keine bestimmten Salze; sie vermehren dessen Löslichkeit in Wasser, ohne sich jedoch mit ihm zu verbinden. Anders verhält es sich mit den Mineralsäuren. Schwefelsäure bildet mit Caffein ein schwerkrystallisirendes Sulfat. Salzsäure und Bromwasserstoffsäure hingegen bilden Salze, die man leicht in schönen Krystallen erhalten kann und die genau bestimmt und beschrieben sind; doch auch sie sind wenig beständig und werden von Wasser in freie Säure und Caffein zerlegt.

Diese für seine Zwecke negativen Resultate veranlassten Tanret, es mit dem natürlichen Salze zu versuchen, welches das Caffein im Caffee gebunden enthält. Dieses Kalium-Caffein Chlorogenat von Payen ist jedoch sehr schwer in einigermassen beträchtlicher Menge zu gewinnen; seine Lösung zersetzt sich leicht an der Luft. Es enthält nur 29 % Caffein und löst sich kalt nur in seinem mehrfachen Gewichte Wasser, was Lösungen von noch geringerem Caffeingehalte geben würde. Die vielfache Aehnlichkeit zwischen der Chlorogen- oder Caffeegeerbsäure und Benzoë-, Zimmt- sowie Salicylsäure bestimmte Tanret, zu versuchen, ob sich mit Hülfe dieser Säuren nicht Doppelsalze herstellen lassen, die dem Payen'schen Salze analog sind. Es gelang ihm bei Gegenwart von Natriumbenzoat, -cinnamat und -salicylat Caffein in sehr wenig Wasser zu lösen und so leichtlösliche und an Caffein reiche Doppelsalze zu bilden. Die Verbindung erfolgt nach den Aequivalenten der verschiedenen Körper. Das Natriumcinnamat löst das Caffein Aequivalent für Aequivalent: 170 Cinnamat auf 244 Caffein. Dieses Doppelsalz enthält also 58,9 % Caffein. Das Natriumcaffeinbenzoat enthält auf 2 Aequivalente Natriumbenzoat (288) 1 Aequivalent Caffein (244) also 48,5 % Caffein. Die Salicylsäure gestattet das an Caffein reichste Doppelsalz zu gewinnen; 1 Aequivalent Natriumsalicylat (160) ermöglicht die Lösung eines Aequivalentes Caffein (244). Das Doppelsalz enthält also 61 % Caffein. Die Löslichkeit dieser Doppelsalze ist eine solche, dass man leicht mit Natriumbenzoat und -cinnamat Lösungen herstellen kann, die im Cubikcentimeter 20 Centigramm Caffein enthalten und ebenso solche mit Natriumsalicylat mit einem Caffeingehalte bis zu 30 Centigramm. Es lassen sich also auf diese Weise geeignet starke Lösungen zum Einspritzen unter die Haut herstellen und kann man sie durch einfaches Auflösen in Wasser nach den oben angegebenen Verhältnissen auf der Stelle zum sofortigen Gebrauche bereiten. Da Natriumsalicylat und -benzoat des Handels öfters alkalisch reagiren, so dürfte es gut sein, zu subcutanen Injectionen die Salze mit der betreffenden Säure zu neutralisiren. Die in den

Doppelsalzen enthaltenen alkalischen Salze besitzen wohl ihre besondere Wirkungsweise, doch ist dieselbe heutzutage bekannt und kann demnach je nach Fall und Dosis bald ignorirt und bald gesucht werden; dies wird Sache des Arztes sein. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. p. 591.*) C. Kr.

**Die Reinigung des Zinksulfates von Eisen** bewirkt H. Prunier in der Weise, dass er zunächst 10 g. des Zinksulfates in mit Schwefelsäure schwach angesäuertem Wasser löst und dieser Lösung titrirte Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden blassrothen Färbung zusetzt. Würden nun z. B. für diese 10 g. Sulfat 22 C.C. der Permanganatlösung erfordert, so würde dies 0,022 g. Kaliumpermanganat entsprechen. Um 100 g. Zinksulfat zu reinigen, werden dieselben in 200 g. Wasser gelöst, 0,22 g. gleichfalls in Wasser gelöstes Kaliumpermanganat zugefügt und zur Vervollständigung der Fällung von Mangan und Eisen der Mischung 5 C.C. von auf  $\frac{1}{10}$  verdünntem Ammoniak zugesetzt, um ein wenig Zinkoxyd zu bilden. Man kocht das Ganze einige Minuten lang, lässt absetzen und fügt noch einige Tropfen von dem verdünnten Ammoniak zu, sofern die überstehende Flüssigkeit nicht ganz farblos erscheint. Man kocht hierauf von Neuem, lässt erkalten, filtrirt, wäscht den vom Filter zurückgehaltenen Rückstand aus und dampft die klaren Flüssigkeiten ein, indem man dabei ein Aufkochen vermeidet. Ist die Lösung bis auf 150—160 g. vermindert, so überlässt man sie dem Erkalten und Krystallisiren. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. p. 608.*) C. Kr.

**Die Wirkungen verschiedener Arzneistoffe auf die Lactation** sind nach Dolan und Wood folgende: 1) Therapeutische Agentien, welche auf die Brustdrüse wirken sollen, müssen zunächst in das Blut übergehen. 2) Drogen aus der Ordnung der Liliaceen, Cruciferen, Solanaceen, Umbelliferen u. s. w. gehen in das Blut und imprägniren die Milch, deshalb muss bei Anwendung derselben für säugende Frauen Vorsicht beobachtet werden. 3) Den Anforderungen an ein echtes Galactagogum kommt Jaborandi am nächsten. 4) Belladonna ist ein Antigalactagogum. 5) Bei Unthätigkeit der Mammä kann die Milch durch Arzneien vermehrt und beeinflusst werden. 6) Die Milch kann mit Wärme gebenden Elementen bereichert werden durch Anwendung von Fetten. 7) Die Milchsätze werden durch Anwendung von Arzneien verbessert. 8) Verschiedene physiologische Wirkungen — purgative, alterative, diuretische u. s. w. — werden in dem Kinde hervorgerufen durch Anwendung von Mitteln auf die Mutter. 9) Zur Hebung der Milchsecretion, sowohl bezüglich der Quantität als Qualität der Milch, muss geeignete Diät beobachtet werden. (*Louisville Medical News. — American Journ. of Phar. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 137.*) R.

## C. Bücherschau.

---

Anleitung zur qualitativen und quantitativen Analyse des Harns, sowie zur Beurtheilung der Veränderungen dieses Sekrets mit besonderer Rücksicht auf die Zwecke des praktischen Arztes. Zum Gebrauche für Mediciner, Chemiker und Pharmaceuten von Dr. C. Neubauer und Dr. Jul. Vogel. Achte umgearbeitete und vermehrte Auflage mit Vorwort von Professor Dr. R. Fresenius. Erste Abtheilung: Analytischer Theil, bearbeitet von Dr. H. Huppert, Professor an der Universität Prag. Wiesbaden. C. W. Kreidel's Verlag. 1881.

Vorliegendes klassische Werk erschien zum ersten Male im Jahre 1854, schon damals bevorwortet vom Grossmeister der Analyse, Remigius Fresenius. Die Voraussage des letzteren, dass es dem theilnehmenden Publikum eine willkommene Gabe sein werde, hat sich glänzend erfüllt. In schneller Folge sind acht Auflagen erschienen! Neubauer ist inzwischen heimgegangen, aber er hat in Prof. Huppert einen würdigen Nachfolger gefunden, von dem Fresenius sagt, dass durch seine sachkundige Hand das Werk im Einklange steht mit den inzwischen gemachten Fortschritten und so dem Anfänger wie dem Manne der Wissenschaft über die Harnanalyse erschöpfende Belehrung bietet.

Bei der Ausführung des Werkes hat Huppert die äussere Anordnung, wie sie von Neubauer herrührte und sich bewährt hatte, beibehalten, die einzelnen Abschnitte jedoch einer vollständigen Umarbeitung unterzogen, neue Methoden einfügend, andere den neueren Erfahrungen gemäss umgestaltend.

Wesentlich gekürzt hat dagegen der Verfasser den vierten Abschnitt der ersten Abtheilung: „Zufällige Bestandtheile des Harns“, wobei er sich von dem Gedanken leiten liess, dass ein vollständiges Verzeichniss dieser Substanzen in einem Lehrbuche der Harnanalyse nicht gesucht werden kann, sondern dahin nur solche gehören, welche ein wirklich analytisches Interesse darbieten. Unter diesen begegnen uns Quecksilber, Arsen, Alkohol, Chloroform, Salicylsäure, auch Chinin, Morphin und Strychnin.

Die zweite Abtheilung des Werkes enthält die quantitativen Bestimmungen, wobei die exaktesten und die vorzüglichsten Resultate gebenden Methoden ausgewählt sind. Diese neue Auflage wird eine nicht minder freundliche Aufnahme finden, wie ihre Vorgängerinnen.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.



**Chemische Zusammensetzung der menschlichen Nahrungs- und Genussmittel.** Nach vorhandenen Analysen mit Angabe der Quellen zusammengestellt und berechnet von Prof. Dr. J. König, Vorsteher der agrik. chem. Versuchsstation Münster i. W. Zweite sehr vermehrte und verbesserte Auflage. Berlin, Verlag von Julius Springer. 1882.

Das Buch ist eine ungemein fleissige Arbeit, eine äusserst sorgfältige tabellarische Zusammenstellung der Analysen von Nahrungs- und Genussmitteln mit den sich daraus ergebenden Mittelwerthen. Die Autoren sind überall namhaft gemacht, und finden wir unter den Analysen auch sehr viele von König selbst herrührende.

Ein Anhang beschäftigt sich mit der Berechnung des Nährgeldwerthes der menschlichen Nahrungsmittel; den Schluss bilden zwei sehr ausführliche Tabellen: 1) Mittlere Zusammensetzung der Nahrungs- und Genussmittel im natürlichen Zustande und 2) Mittlerere Zusammenstellung der Trockensubstanz der Nahrungs- und Genussmittel.

Vorliegendes Werk unterscheidet sich von verschiedenen anderen des Verfassers dadurch, dass letzterer die Gelegenheit unbenutzt lässt, wenn auch etwa nur im Vorworte, seiner bekannten — aber, weil nicht auf Sachkenntniss beruhenden, für uns absolut irrelevanten — Geringschätzung der analytischen Fähigkeiten der Apotheker Ausdruck zu verleihen.

Dass das Werk hierdurch an dem Werthe, welchen es für alle sich mit Nahrungsmitteluntersuchungen Befassenden hat, verloren hätte, möchten wir nicht behaupten.

Geeseke.

Dr. Carl Jehn.

**Kurze Anleitung zur qualitativen Analyse.** Zum Gebrauche beim Unterricht in chemischen Laboratorien, bearbeitet von Dr. Ludwig Medicus, a. o. Professor an der Universität Würzburg. Zweite Auflage. Tübingen 1882. Verlag der H. Laupp'schen Buchhandlung.

An kurzen Anleitungen zur qualitativen Analyse und auch an recht brauchbaren ist gewiss kein Mangel, trotzdem wollen wir nicht unterlassen, auf obiges Werkchen hinzuweisen. Dasselbe scheint uns nämlich so recht geeignet zu sein, um in der Hand des Lehrherrn für die jungen Eleven der Pharmacie als Wegweiser in dem Gebiete der eigentlichen „Scheidekunst“ dienen zu können.

Die ersten 56 Seiten sind in zwei Abschnitten dem Verhalten der Basen und Säuren, von denen Verfasser die ersteren in 6, die letzteren in 4 Gruppen theilt und die Essigsäure, Oxalsäure und Weinsäure in einem Anhang behandelt, gegen Reagentien gewidmet. Alle charakteristischen Reactionen werden hier bei den einzelnen Basen resp. Säuren aufgeführt und durch Formeln erläutert. Dann folgt als dritter Abschnitt die Vorprüfung auf trockenem Wege und zwar: Prüfung im Glühröhrchen, auf der Kohle, in der Phosphorsalzperle und Prüfung der Flammenfärbung.

Hieran reiht sich „Lösung und Aufschliessung“, wobei die zweckentsprechendsten Methoden der Behandlungsweise gegeben sind, je nachdem man mit Oxyden und Salzen, Metallen und Legirungen, Sulfiden, Cyaniden oder Silicaten zu thun hat.

Der fünfte Abschnitt endlich führt uns zur eigentlichen Analyse, zur „Ermittelung der Basen auf nassem Wege.“ Auch hier werden zunächst die einzel-

nen Gruppenreactionen aufgeführt und dann zur Trennung der Gruppen und der einzelnen Gruppenglieder geschritten. Die Prüfung auf Säuren, ein Anhang über das Verhalten der Verbindungen seltener Elemente und einige Uebungsbeispiele bilden den Schluss des Werkes, welches hiermit den Herren Collegen bestens empfohlen sei.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Die Analyse und Verfälschung der Nahrungsmittel von James Bell, Director vom Somerset House Laboratorium, Vicepräsident des Institute of Chemistry. Uebersetzt von Carl Mirus. Mit einem Vorwort von Prof. Dr. Eugen Sell. I. Band. Berlin 1882. Verlag von Julius Springer.

Vorliegender erster Band, dem noch ein zweiter und dritter folgen soll, umfasst die Untersuchungen von Thee, Kaffee, Kakao, Zucker und Honig und hat besonders deshalb Interesse für die Nahrungsmittelchemiker, weil die in demselben aufgeführten analytischen Zahlen zum grössten Theil Originalzahlen sind, die dem Laboratorium des Verfassers entstammen, worin schon seit geraumer Zeit Untersuchungen von Nahrungs- und Genussmitteln ausgeführt wurden.

Die Sprache könnte eine etwas knappere sein, auch würde man in einem derartigen Werke Angaben über den Ursprung, die Eigenschaften etc. etc. der betreffenden Nahrungs- resp. Genussmittel gern entbehren. Anerkennenswerth ist es, dass die mikroskopische Untersuchung gebührend berücksichtigt und durch gute in den Text gedruckte Abbildungen erläutert ist.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Deutsche Flora. Pharmaceutisch-medicinische Botanik. — Ein Grundriss der systematischen Botanik zum Selbststudium für Aerzte, Apotheker und Botaniker von H. Karsten, Dr. der Phil. und Med., Prof. d. Bot. Mit gegen 700 Holzschnittabbildungen. Berlin, C., 1882. J. M. Späth. Siebente Lieferung. 96 S. gr. 8. Preis: 1 M. 50 Pf.

Vorliegende 7. Lieferung dieses ausgezeichneten Werkes reicht von „Canellaceae“ bis „Mimosaceae“ und behandelt unter anderen Familien auch die artenreichen Cruciferen und Papilionaceen, von ausschliesslich exotischen Familien folgende: Canellaceae, Clusiaceae, Dipterocarpeae, Bixaceae, Passifloraceae, Datisceae, Moringaceae, Caesalpinaceae. Es gereicht uns zu hoher Freude, das Lob, welches wir gleich von Anfang an diesem ebenso streng wissenschaftlichen wie wahrhaft populären Werke gesendet haben, auch von anderer und weit kompetenterer Seite getheilt zu sehen.

Dr. Karl Müller von Halle ist es, welcher in seiner „Natur“ (1882, No. 20, S. 242 und 243) eine ausführliche Besprechung dieser „Deutschen Flora“ widmet und sogar 5 Holzschnitt-Tafeln aus derselben reproducirt, um den Lesern der „Natur“ zu zeigen, wie es dem Verf. nicht allein auf Ansicht, sondern auch auf Einsicht ankommt. „Gerne bekennen wir“, schreibt Dr. Karl Müller, „dass es sich hier um ein Werk handelt, welches nicht mit gewöhnlichem Maassstabe gemessen werden kann. Zwar ist der Kern seines Inhaltes ein floristischer, allein der Verfasser fasst diese vaterländische Floristik im grossen Style an, wie es seit langer Zeit in solcher Weise nicht mehr geschah. Wenn es sich auch zunächst um die deutsche Flora handelt, so geht der Zweck

des Verf. doch offenbar dahin, jene Flora als einen Bestandtheil der Gesamt-Vegetation unseres Planeten zu fassen, sie mit den Formen derselben in Verbindung, in Vergleich zu stellen. Daraus geht dann ganz von selbst hervor, was die deutsche Flora ist und nicht ist, welche Lücken sie ausfüllt oder an sich trägt. So erwirbt sich diese „Deutsche Flora“ Karsten's von vornherein einen kosmischen Charakter, wie sich das auch von einem Manne erwarten liess, der zwölf Jahre lang vom äussersten östlichen Küstengebirge des äquatorialen Südamerika bis zu dessen Riesen-Höhen botanisirend wanderte, um auf der Hochebene von Quito zu den beträchtlichsten Erhebungen des wunderbar gegliederten Festlandes empor zu steigen. Wer seine grosse „Flora Columbiae“ näher kennt, und wer, wie wir, im Besitze eines grossen Theiles seiner dort gesammelten Pflanzenschätze ist, der weiss es auch, dass dieser Mann zu den fleissigsten, umsichtigsten und kenntnissreichsten unserer heutigen Botaniker, sowohl im systematischen, wie im morphologischen und physiologischen Sinne, gehört.

Selten nur vereinigen drei solcher Eigenschaften sich in einem einzigen Beobachter, und das ist es auch, was ihn und sein Werk in die vordersten Reihen stellt....“ — So sei die „Deutsche Flora“ abermals aufs Wärmste empfohlen!

A. Geheeb,

---

## La España científica y agricola.

Unter diesem Titel erscheint seit diesem Jahre in Madrid eine für gebildete Landwirthe und Gutsbesitzer bestimmte Wochenschrift, welche ausser einer allgemeinen Wochenübersicht und einem belletristischen Theil in ihren als „Seccion científica“ und „Seccion teórico-práctica“ bezeichneten Abschnitten gut gewählte naturwissenschaftliche Aufsätze bringt. Die vorliegenden Nummern 19 und 20 enthalten so z. B. Artikel über „die rationelle und die empirische Methode in den Naturwissenschaften“, „die Ackererde“, „Liebig's Einfluss auf die Naturwissenschaften“ und über „Regengüsse und Ueberschwemmungen.“ Typographisch ist das Blatt recht schön ausgestattet, auch mit Holzschnitten geziert, und besitzt etwa das Format der Leipziger Illustrierten Zeitung.

Dr. Vulpius.

---

## Landläufige Irrthümer über die Impfung.

Unter diesem Titel hat das englische Parlamentsmitglied P. A. Taylor einen offenen Brief an den für obligatorische Impfung wirkenden Dr. Carpenter gerichtet und denselben in einer 200000 Exemplare starken zweiten Auflage jüngst erscheinen lassen; auch in andere europäische Sprachen ist er übertragen worden.

Vor zehn Jahren war der Verfasser Mitglied der vom englischen Parlamente eingesetzten Enquête-Commission in Betreff der Impfung und damals auch Mitunterzeichner des für die Impfung sich aussprechenden Commissionsberichtes.

Inzwischen ist er aus einem Saulus ein Paulus geworden, hat die Ueberzeugung gewonnen, dass das ganze Impfinstitut ein Aberglaube und ein Irrthum ist, und zwar ein sehr gefährlicher und verhängnissvoller. Er betrachtet es daher als eine heilige Pflicht, so viel als an ihm liegt, den Fehler wieder gut zu machen, welchen er nach seiner heutigen Auffassung durch Mitunterschrift jenes Commissionsberichtes begangen hat. Die vierzig Seiten starke Abhandlung ist

in sehr lebhaftem Tone gehalten, mit vielem statistischem Material versehen und geht der Impfung sowohl, als auch speciell dem Impfwang auf das Schärfste zu Leibe.

Dr. *Vulpinus*.

Catalogue of the Massachusetts College of Pharmacy 1882—83. Vorliegender Katalog, welchem wir nach heimischem Sprachgebrauch einen mit Prospectus vereinigten Jahresbericht der Pharmacieschule in Boston nennen würden, gibt in seinem allgemeinen Theile ein recht anschauliches Bild des Werdens und der Entwicklung derartiger Institute auf amerikanischem Boden.

Zum ersten Male wird in den Annalen der Stadt Boston im Jahre 1633 eines Apothekers Erwähnung gethan, nämlich des damals eingewanderten Giles Firmin, und schon 1721 waren dort 14 nach englischem Muster geführte Apotheken, während die erste pharmaceutische Abhandlung und zwar über das *Electuarium novum Alexipharmacum* elf Jahre später daselbst von Thomas Harward veröffentlicht wurde. Im Jahre 1786 wandte sich die Massachusetts Medical Society an die Gesetzgebung mit der Bitte um Einschreiten gegen den Verkauf verdorbener und gefälschter Medikamente. Die nämliche Gesellschaft publicirte 1808 die erste amerikanische Pharmacopöe. Ein 1822 in Boston gebildeter pharmaceutischer Verein beschloss schon im folgenden Jahre die Gründung einer Pharmacieschule; wie es denn überhaupt der genannte Verein als seine ersten Aufgaben bezeichnete, die Mittel und Gelegenheit zur Aneignung systematischer Fachbildung zu beschaffen, den Unterricht der Lehrlinge zu regeln, Lust und Liebe zum Forschen und Weiterarbeiten zu wecken und erweitertes Wissen unter seinen Mitgliedern zu verbreiten. Eine Bibliothek wurde angelegt, eine pharmacognostische Sammlung begonnen, häufige Versammlungen gehalten, für wissenschaftliche Vorträge gesorgt und regelmässige Vorlesungen eingerichtet. Besonders, nachdem im Jahre 1852 eine vollständige Reorganisation der Schule stattgefunden, geschah für regelmässige Curse mit zweiklassiger Eintheilung alles damals Erreichbare. Und so hat sich allmählig und nur aus den Mitteln der Vereinsmitglieder und mit Hilfe einiger Legate die Pharmacieschule in Boston entwickelt, wie sie heute in dem Old Franklin School Building daselbst untergebracht ist. Sie hat dort ihren mit hundert Sitzen ausgestatteten Vorlesungssaal, chemisches Laboratorium, Wägezimmer und Bibliothek, alles in bester Ausstattung, ebenso eine über tausend Nummern zählende Sammlung.

Um Aufnahme an dieser Anstalt zu finden, muss von dem jungen Pharmaceuten der Besuch einer höheren Schule nachgewiesen werden und es ist den Apothekern dringend empfohlen worden, sich vor Annahme eines Lehrlings zu überzeugen, dass derselbe dieser Bedingung genügt hat. Die Curse werden von vier Professoren gehalten und erstrecken sich auf allgemeine und pharmaceutische, praktische und analytische Chemie, *Materia medica* und Botanik, theoretische und praktische Pharmacie; sie währen vom October bis März, und erst wenn der Candidat in jedem Fach zwei volle Curse hindurch Unterricht erhalten, wird ihm auf Grund einer einzureichenden selbstständigen Arbeit, einer sogenannten These, und einer vollständigen Prüfung, in welcher mindestens  $\frac{9}{10}$  der gestellten Aufgaben befriedigend zu lösen sind, ein Diplom als graduirtem Apotheker ausgestellt. Der Besuch unentgeltlicher Curse der deutschen Sprache, wie solche in Boston stattfinden, wird von Seiten des Vereins den Hörern an der Pharmacieschule sehr angerathen, weil, wie es im Berichte der Anstalt heisst, „die Kenntniss dieser Sprache von höchster Wichtigkeit ist für alle diejenigen, welche wissenschaftlich tüchtige Apotheker werden wollen, da der bedeutendste Theil wissenschaftlich werthvoller pharmaceutischer Werke in dieser Sprache erscheint“. Unter den an der Anstalt benutzten Werken finden sich in der That auch die

von Flückiger, Schorlemmer, Fresenius, Classen, Schmidt, Husemann und Dragendorff. Der Verein, dessen Schöpfung diese Schule ist, zählt zur Zeit etwa 200 Mitglieder. An dem Unterricht der unteren Klasse nehmen 70, an dem der oberen etwa 30 junge Pharmaceuten Theil.

Man sieht aus der ganzen Darstellung, wie sehr man bestrebt ist, die dortigen Pharmaceuten im Wesentlichen nach deutscher Weise wissenschaftlich auszubilden.

*Vulpinus.*

**Geschichte der Apothekenreformbewegung in Deutschland von 1862 — 1882. Von Dr. H. Böttger. Berlin 1882. Verlag von Julius Springer. Preis 3 Mark.**

Die auf die Beseitigung der bisherigen Grundlagen des Apothekergewerbes — des Privilegien- und Concessionssystems — gerichteten Bestrebungen in Deutschland nahmen zwar schon in früherer Zeit ihren Anfang, ihre eigentliche Bedeutung jedoch datirt von der Abhaltung des 5. Congresses deutscher Volkswirthe in Weimar am 8 — 12. September 1862, auf welchem die Frage: „Ueber die Anwendung der Grundsätze der Gewerbefreiheit auf die gelehrten Berufsstände (Aerzte, Apotheker und Anwälte)“ zur Debatte kam; die Kunde von dem vom damaligen „Apothekergehülfen“ Pannes gestellten und vom Congress zum Beschluss erhobenen Antrage: „es liegt im Interesse des allgemeinen Wohles, dass die Anlegung von Apotheken, nach Nachweis der Befähigung, von der staatlichen Concessionirung unabhängig sei“ erfüllte alle besitzenden und so friedlich gesinnten Apotheker mit einem gelinden Gruseln.

Was seither, seit 20 Jahren, geschehen, in welchem Stadium die Frage sich jetzt befindet und in welcher Richtung eine befriedigende Lösung derselben anzustreben ist, dies Alles findet der Leser in Böttger's Geschichte der Reformbewegung klar und übersichtlich, zum Theil mit den bezüglichlichen Actenstücken belegt, dargestellt.

Was es übrigens heissen will, die Reform nach allen Seiten hin zufriedenstellend durchzuführen, geht schon aus der im ersten Abschnitt des Werkes gegebenen Uebersicht der ausserordentlich verschiedenen Rechtstitel, auf denen die Apotheken in Deutschland beruhen, zur Genüge hervor. Wer sich berufen fühlt, in der Reformfrage noch ferner mitzusprechen, möge nicht versäumen, sich das vorliegende höchst interessante neueste Werk Böttger's anzuschaffen.

Welche Stellung, dies möge zum Schluss noch erwähnt sein, der Verfasser selbst zur Frage der Ablösung der vorhandenen Apothekenwerthe nimmt, geht aus einem im 13. Abschnitt von ihm aufgestellten System hervor, in welchem die Verpflichtung zur Ablösung der bestehenden Apothekenwerthe Denjenigen zugesprochen wird, welche auf Grund der Niederlassungsfreiheit neue Apotheken errichten.

Dresden.

*G. Hofmann.*

# ARCHIV DER PHARMACIE.

17. Band, 10. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

### Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Laboratorium in Gröningen.

#### Zur quantitativen Bestimmung der gesammten Alkaloïde der Chinarinde.

Von H. Meyer, Assistent am pharmaceutischen Laboratorium in Gröningen.

In der Augustnummer des „Archiv der Pharmacie“ — Jahrgang 1881 — wurde meine Aufmerksamkeit auf eine darin vorkommende Mittheilung von Prollius gelenkt, betreffend eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der gesammten Alkaloïde in Chinarinden. Es wird nicht überflüssig sein, schon hier im Kurzen zu erwähnen, auf welche Weise Prollius vorgeht. Durch ein Gemenge von Alkohol, Chloroform und Ammoniak wird aus fein pulverisirter Chinarinde ein weinrothes Infus bereitet, welchem mittelst Calciumhydrat das Chinarothe entnommen wird. Von der so erhaltenen rheinweingelben Flüssigkeit wird ein bekannter Theil verdampft, und der Rückstand getrocknet, gewogen und als Alkaloïd berechnet. Aus dem Gewichte der gebrauchten Extractionsflüssigkeit und dem des verdampften Theiles ist zu berechnen, welchem Quantum Rinde die erhaltenen Alkaloïde entsprechen.

Die eigenthümliche Weise des Ausziehens, ganz abweichend von der Kalk-, Alkohol- oder Säureextraction, bei den meisten der bekannten Methoden auf variirende Weise angewandt, die Abscheidung der Alkaloïde aus einem bestimmten Theile des gereinigten Infuses und endlich die rasche Ausführung waren die Ursache zu folgenden vergleichenden Versuchen. Die Methode, buchstäb-

lich zur Ausführung gebracht, wie sie durch Prollius beschrieben ist, kann aber unmöglich zuverlässige Resultate geben! Wird doch das wachsähnliche Fett, in jeder Chinarinde vorhanden, auch als Alkaloid gewogen und in Rechnung gebracht. — Ferner ist es fraglich, ob nach dieser Methode alle Alkaloide in Lösung gelangen und mit welcher Methode ist jene von Prollius zu vergleichen? Schon zu wiederholten Malen war mir bei der Untersuchung einer und derselben Chinarinde eine nicht unbedeutende Differenz im Resultate bei Anwendung verschiedener Methoden, so derjenigen von Hager,<sup>1</sup> Moens,<sup>2</sup> de Vrij,<sup>3</sup> aufgefallen. Welche dieser Methoden entspricht dem totalen Gehalt? Wiewohl Dr. de Vrij grossen Werth legt auf Bestimmungsweisen, welche wohl nicht den totalen Gehalt liefern, aber dennoch relativen Werth besitzen, indem sie auf eine und dieselbe Rinde angewendet, bis auf die zweite Decimale unter einander übereinstimmende Resultate geben, so sind dennoch nach meiner Meinung alle dergleichen Methoden zu verwerfen; denn wer bürgt uns dafür, dass bei verschiedenen Rinden der nicht ausgezogene Theil der Alkaloide immer in demselben Verhältniss steht zu dem in Auflösung gekommenen. Dass dennoch die Resultate einiger Analysen auf dieselbe Rinde und mit derselben Methode zur Ausführung gebracht, übereinstimmen, ist eine Folge pünktlicher Arbeit seitens des Untersuchers, aber kein Beweis für die Tauglichkeit der Methode.

Zuerst wurde namentlich die Methode von Prollius darauf geprüft, ob alle Alkaloide erhalten werden, wobei mir es in erster Stelle angelegen war, zu erfahren, ob die Kalk-Alkohol-extraction dies erreiche ohne besonders schwierige Arbeit.<sup>4 5</sup>

Bei den verschiedenen Methoden, welche die Auflösung der Alkalöide durch Kalk und Alkohol mit oder ohne Beifügung von Chloroform beabsichtigen (Moens, de Vrij, Stoecker) wird der

1) Commentar zur Pharmac. German. pag. 527. 1. Theil.

2) Haaxmans tydschrift, 1875. pag. 161.

3) Idem 1880. pag. 18.

4) Idem 1870, Quant. Bestimmung der Chinaalkaloide von Prof. v. d. Burg.

5) Idem 1871, Kinologische Studien Dr. de Vrij. Schreiber findet hier bei der Besprechung von Kerkhoff's Methode zu erwähnen, dass „auch hier die allgemeine Beschwerde sich geltend macht, dass völlige Ausziehung aller Alkaloide unmöglich ist.“

Hauptsache nach auf zweierlei Weise gearbeitet, nämlich mit oder ohne Eintrocknen des Gemenges von China und Kalk. Was das Eintrocknen betrifft, sagt Dr. de Vrij, bei Erfahrung gelernt zu haben, dass diese Bearbeitung den wichtigen Vorzug hat, dass die Chinagerbsäure dabei oxydirt wird und die Oxydationsproducte, frei oder an Kalk gebunden, später durch die zu brauchenden Menstrua nicht aufgelöst werden. Geschieht dies Eintrocknen nicht, sagt Dr. de Vrij weiter, dann hat man das Uebel zu fürchten, dass die während der Bestimmung entstehenden Oxydationsproducte als Alkaloide in Rechnung gelangen.

Die Besorgniss dieser Zersetzung während der weiteren Bearbeitung, wenn kein Eintrocknen stattgefunden hat, kann ich Dr. de Vrij ganz benehmen durch Erwähnung der Eigenschaft des China-Gerbsäurekalkes, in Alkohol (90°) unauflöslich zu sein; bei der Kalkalkoholmethode von Moens ist diese Verbindung also im ganzen Infus nicht anwesend, noch viel weniger einer ferneren Zersetzung ausgesetzt. Der Umstand, dass mir die genannte Oxydation der Chinagerbsäure niemals hinderlich war und von den Oxydationsproducten, welche dann aus Chinarothe bestehen müssten, niemals etwas von mir beobachtet wurde, führte mich dazu, es näher zu erforschen. Da ich weder Chinagerbsäure noch das Calciumsalz zu meiner Disposition hatte, konnte ich die Unauflöslichkeit dieses letzteren in Alkohol nicht anders darthun, als ein Kalk-Alkoholinfus einer pulverisirten, reichlich Chinagerbsäure haltenden Chinarinde mit Wasser und einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zu deutlich saurer Reaction zu vermischen, den Alkohol zu verdampfen, die saure wässrige Auflösung nach Filtration erhalten, zu neutralisiren und mit Eisenchlorid zu versetzen: es wurde nicht die geringste grüne Trübung beobachtet, die Flüssigkeit blieb völlig hell und farblos. Ist hierdurch der nach Dr. de Vrij so wichtige Vorthail des Eintrocknens verfallen, dann kann eine zeitraubende Bearbeitung wie diese, welche ausserdem das völlige Ausziehen nur erschwert, nicht empfohlen werden.

Die Methode Moens<sup>1</sup> kam mir von den Kalk-Alkoholmethoden am geschicktesten vor.

---

1) Haaxman's tydschrift 1875. p. 161.



Mittelst dieser bestimmte ich den Gehalt sämmtlicher Alkaloide eines feinen Pulvers von *Cort. cinchonae succirubrae Javanensis* mit einem Wassergehalt von 12,67 %. Hierbei nahm ich 10 g. Rinde, wobei ich keineswegs die Alkaloide einzeln bestimmen wollte. Durchschnittlich wurde bei 3 Bestimmungen (resp. 4,84, 4,94 und 4,92 %) das Resultat 4,9 % auf absolut trockne Rinde berechnet. Die Alkaloide wurden ebenso wie bei allen folgenden Bestimmungen in einem Luftbade bei 110° C. getrocknet. Das Filtrat wurde dreimal mit Aether ausgeschüttelt; hiernach wurde Nichts mehr aufgenommen. — Der fünfmal ausgekochte und danach abgewaschene Chinakalk (die Abwaschung wurde solange fortgesetzt, bis nach Verdunstung einiger Tropfen Waschwassers der in verdünnter Essigsäure aufgenommene Rückstand mit Pikrinsäure kein Präcipitat mehr gab) gab bei neuem Aufkochen mit Alkohol an diesen noch Alkaloid ab; bei der quantitativen Bestimmung der zurückgebliebenen Menge wurde noch 0,3 % gefunden.

Hieraus ist ersichtlich, dass das völlige Ausziehen der Alkaloide durch Kalk-Alkohol schwierig von Statten geht. Ist hierbei die schwierige Lösung der Alkaloide oder das schwierige Abspülen die Ursache? Das Letztere ist wohl richtiger, da bei dem Aussüssen eines Filterinhaltes von 15 à 20 g. leicht Kanäle in der Masse entstehen, welche das vollständige Auswaschen unmöglich machen.

In den Gyps- und Chinovasäure-Fettresten wurde ebenfalls eine geringe Menge Alkaloide noch gefunden.

Johanson,<sup>1</sup> fand sogar bei der Methode Moens in 3 Analysen einer bolivianischen Rinde 2,93 %, 2,67 % und 3,08 % Alkaloide und in den Chinakalk-, Gyps- und Chinovasäure-Fettresten noch weitere 7,42 %, 7,82 % und 7,4 %, somit mehr als die zweifache Menge der zuerst Gefundenen.

Um den Verlust bei der Methode Moens soviel als möglich auf ein Minimum herabzubringen, ersetzte ich die Präcipitation der Alkaloide durch die Ausschüttlung, wodurch sowohl viel rascher das Resultat erhalten wird, wie auch der Verlust durch Abfiltriren des Gypses nach Vermischung mit verdünnter Schwefelsäure vermieden wird. Das Zurückhalten der Alkaloide von der Chinova-

1) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland. Jahrgang 1880.

säure-Fettmasse vermied ich, indem ich vor dem Verdampfen des mit Schwefelsäure vermischten alkoholischen Infuses Wasser hinzufügte, um dann die Verdunstung unter fortwährendem Umrühren allmählich zu beenden bis zu vollständiger Entfernung des Alkohols; das Gemenge von Chinovasäure, Chinovine und wachssichten Fette sonderte sich hierdurch mehr oder weniger flockenartig und in der wässerigen Flüssigkeit vertheilt ab, und liess sich schnell und vollständig, ohne Alkaloid zurückzuhalten, abwaschen. Nimmt man dagegen den Rückstand nach Verdunstung des sauren Alkohols mit Wasser auf, so ist die abgeschiedene Masse zähe, harzig und schliesst leicht eine beträchtliche Menge Alkaloid ein, welche daraus schwierig und erst nach wiederholtem Kneten mit angesäuertem Wasser zu entfernen ist.

Um das Auswaschen des Chinakalkes zu umgehen, nahm ich nach Hager und Prollius nur einen bestimmten Theil des erhaltenen Infuses zur weiteren Bearbeitung und somit gelangte ich zur folgenden Methode, die Auflösung der Alkaloide zu beschleunigen.

In einen tarirten Kolben bringt man 10 g. des feinen Chinapulvers, 12 g. frisch bereitetes Kalkhydrat und 180 C.C. Alkohol von 90%, erhitzt und kocht diese Mischung in einem Wasserbade eine Stunde lang. Nach vollständigem Abkühlen bringt man das Gewicht des Kolbeninhaltes durch Zusatz von 90% Alkohol auf 190 g. Nach tüchtigem Schütteln lässt man absetzen und filtrirt von der obenstehenden Flüssigkeit 100 C.C. ab. Das spec. Gew. dieses Filtrates wird im Durchschnitte 0,84 sein.

Mit Rücksicht auf die angewendeten 22 g. (= 10 + 12) fester Substanz, ist das Gewicht der Flüssigkeit  $190 - 22 = 168$  g. =  $84 \times 2$  g.; die 100 C.C. des Filtrates repräsentiren somit die Alkaloide aus 5 g. Rinde. Dieselben bringt man in eine Schale, spült mit Alkohol nach und fügt 20 C.C. 1procentiger Schwefelsäure hinzu. Durch gelinde Erwärmung auf einem Wasserbade entfernt man unter fortwährendem Umrühren den Alkohol, wodurch sich Chinovasäure, Chinovine und wachsartiges Fett absondern und in der Flüssigkeit, welche nun ungefähr 10 C.C. noch beträgt, suspendirt bleiben; nach Abkühlung fügt man noch 10 C.C. destillirtes Wasser hinzu und filtrirt in einen Scheidetrichter von etwa 150 C.C. Inhalt, wäscht Schale und Filter wiederholt mit destillir-

tem Wasser aus, bis im Filtrate durch Pikrinsäure kein Präcipitat mehr hervorgerufen wird.

In den Scheidetrichter bringt man jetzt 50 C.C. Chloroform und Natronlauge bis zu stark alkalischer Reaction, worauf man ausschüttelt.

Nach beendeter Klärung lässt man das Chloroform in ein tarirtes Kölbchen ablaufen und entfernt es durch Destillation aus dem Wasserbade, erhitzt ferner das Kölbchen in einem Luftbade während einer Stunde bei einer Temperatur von 110°, und wägt nach Abkühlung unter dem Exsiccator.

Die Ausschüttlung muss solange wiederholt werden, bis noch ein wägbarer Rückstand nach Verdunstung zurückbleibt; in der Regel waren 3 Ausschüttlungen genügend.

Diese Methode, mit der obenerwähnten Succirubrarinde ausgeführt, worin nach der Methode Moens 4,9% Alkaloïde enthalten waren, lieferte folgende Resultate:

Rückstand 1. Ausschüttlung 211 mg.

- 2. - 20 -

- 3. - 5 -

Zusammen 236 mg.

Diese 236 mg. aus 5 g. lufttrockner Rinde präsentiren somit in der absolut trocknen Rinde einen Gehalt von:

$$4,72 \times \frac{100}{100 - 12,67} = 4,72 \times 1,145 = 5,4 \%$$

Das spec. Gew. des Infuses von 0,84 wurde bei mehreren Analysen von verschiedenen Rinden erhalten, wobei dasselbe zwischen 0,837 und 0,845 schwankte; der Alkaloïdgehalt scheint von geringem Einflusse zu sein; ausserdem ist der Fehler, den man begeht, wenn man bei einem spec. Gew. 0,845 (was selten erhalten wurde) dennoch die 100 C.C., 5 g. Rinde entsprechend, in Rechnung bringt, sehr gering; ein Gehalt von 5,4% würde dann in der That auf 5,37% reducirt werden, eine Differenz also von 0,03%, die man sicherlich bei einer quantitativen Bestimmung der Alkaloïde in der Chinarinde ausser Acht lassen darf.

Für das Auffangen des Chloroforms gebrauchte ich stets die weithalsigen Kölbchen, zu dem Deplacirapparate von Soxhlet gehörend, für die Bestimmung des Fettgehaltes in Milch.

Wiewohl das Resultat (5,4%) im Vergleich mit dem nach Moens (4,9%) erhaltenen, sicherlich für die Tauglichkeit der

besprochenen Methode spricht und die leichte Auflösung der Alkaloide beweist, so habe ich mich dennoch durch das folgende Experiment überzeugt, dass die 100 C.C. Filtrat genau die Hälfte der sämtlichen Alkaloide enthalten, immer innerhalb der engen Grenze, welche man wegen der Unbeständigkeit des spec. Gew. annehmen muss. Nachdem ich auf die beschriebene Weise die 190 g. Masse erhalten hatte, brachte ich die obenstehende Flüssigkeit in eine lange, cylindrische, 1,4 C.M. weite, mit einem tüchtigen Pfropfen reiner Baumwolle versehene Deplacirröhre, fing 100 C.C. Percolat auf und bestimmte hierin den Alkaloidgehalt; es wurden gefunden: 5,42 %.

Sobald 100 C.C. aufgefangen waren, wurde das Maasskölbchen durch eine Schale ersetzt und die in dem Kolben zurückgebliebene Masse in die Röhre geschafft, nachdem die Flüssigkeit vollständig abgelaufen war, wurde der Kolben mit 90procentigem Alkohol nachgespült und der Inhalt in die Deplacirröhre übertragen; dieses wurde einige Male wiederholt und schliesslich mit Alkohol desselben Procentgehaltes deplacirt, bis nach Verdunstung einiger C.C. Percolates ein Rückstand erhalten wurde, worin nach Behandlung mit verdünnter Essigsäure durch Pikrinsäure nicht die geringste Trübung mehr hervorgerufen wurde.

Der Inhalt der Schale wurde nun grade wie die für sich aufgefangenen 100 C.C. analysirt, und 233 mg. Alkaloid, entsprechend  $4,66 \times 1,145 = 5,34$  % in der bei 110° getrockneter Rinde erhalten. Trotzdem der Chinakalk etwa 2mal 24 Stunden lang deplacirt worden war, konnte dennoch durch erneuerte Aufkochung mit Alkohol Alkaloid nachgewiesen werden; die Menge war aber zu gering, um quantitativ bestimmt werden zu können.

Die Alkaloide der Chinarinde gehen demnach mittelst Kalk-Alkoholauskochung leicht in Auflösung, dennoch ist der gefundene Gehalt nicht der gesammte.

Um dieses näher zu untersuchen, wurden aus dem, bei dem vorhergehenden Experimente zurückgebliebenen Chinakalke die letzten Spuren Alkaloid durch Auskochen mit Alkohol entfernt, und alsdann mit verdünnter Salzsäure bis zu ziemlich stark saurer Reaction vermischt, sowie im Wasserbade erhitzt, um in erster Stelle zu untersuchen, ob vielleicht noch Alkaloide anwesend wären, welche durch Säuren ausgezogen werden könnten. Nach Abkühlung wurde das Gemenge noch während

einer Nacht der Ruhe überlassen und dann ein Theil abfiltrirt. Hierin entstand durch Pikrinsäure nicht der geringste Niederschlag, ebenso wenig nach Neutralisation der Flüssigkeit und Wieder-Ansäuerung mit verdünnter Essigsäure.

Hieraus geht hervor, dass nach Auskochung mit Kalk und Alkohol kein durch verdünnte Salzsäure ausziehendes Alkaloid zurückbleibt, somit eine der Kalk-Alkoholauskochung vorangehende Maceration mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsäurehaltigem Alkohol den Alkaloidgehalt nicht steigern wird. Dies widerspricht den von Hielbig<sup>1</sup> und Eykman<sup>2</sup> erhaltenen Resultaten, welche ich deshalb noch besprechen werde. Ersterer wurde durch die oben erwähnte, sehr ungünstige Kritik der Methode von Moens und Johanson dazu angeregt. Zu diesem Zwecke nimmt er eine Reihe von Experimenten vor, bestehend in verschiedenen Modificationen der genannten Methode, und bestimmt jedesmal die im Chinakalke (a), Gypse (b) und Chinovasäure-Fettresten (c) noch anwesende Menge Alkaloid; in (a) und (b) mittelst Ausziehung mit verdünnter Schwefelsäure, Filtration und darauf folgender Ausschüttung mit Chloroform nach Beifügung von Alkali, (C) durch Digestion mit schwefelsäurehaltigem Alkohol, Zusatz von Wasser, Verdunstung des Alkohols, Filtration und Ausschüttung mit Chloroform nach vorhergehendem Zusatz von Natronlauge.

Hielbig fand den höchsten Gehalt, wenn man die Rinde erst 24 Stunden mit der vierfachen Quantität 1procentiger Schwefelsäure macerirt, darnach den Alkohol und endlich 2 Stunden später das Kalkhydrat zusetzt; weiterhin befolget Hielbig die Methode Moens, während er darauf bedacht ist, die Chinovasäure-Fettmasse mit angesäuertem Wasser gut auszukneten.

Die Resultate zweier seiner Versuche füge ich zur Einsicht bei.

	Präcipit. mit Rück- stand der Ausschütt- lung.	Ausschütt- lung des Chinak- alkes.	Idem Gyps.	Idem Chi- nova- säure.	Total.
Versuch A. Ohne saure Ma- ceration . . . . .	3,47	0,05	0,009	0,21	3,739
Versuch B. Mit vorhergehen- der Maceration . . . . .	3,45	0,02	0,04	0,48	3,94

1) Pharmaceutische Zeitschrift für Russland 1880.

2) Haaxman's tydschrift, 1881.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass der Totalgehalt im Experimente B 0,2 % grösser ist, aber ist derselbe durch die saure Maceration verursacht? Keineswegs! Der Gehalt ohne Correction bei A und B ist gleich, und im restirenden Chinakalke bleibt nur bei A 0,03 % mehr zurück; ich frage nun, was bedeutet der Unterschied im Totalgehalt, worin besteht er?

Hielbig bestimmt den Gehalt nicht nur allein in der Rinde sondern auch in allen Rückständen, welche noch Alkaloid enthalten können; es ist einleuchtend, dass er bei gleicher Pünktlichkeit in der Untersuchung nothwendig zu demselben Resultate gekommen sein müsste, denn die 0,2 % Alkaloiden können ja nicht spurlos verschwunden sein!

Eykman behauptet, im Einklange mit Hielbig's Resultaten gefunden zu haben, dass die Auflösung der Alkaloide mittelst einer vorhergehenden Maceration mit schwefelsäurehaltigem Alkohol die höchsten Zahlen liefere, jedoch ohne Belege, weshalb ich noch folgende Versuche unternahm in 5 tarirten Kolben a, b, c, d und e.

I. In den Kolben a wurden 10 g. von derselben fein pulverisirten Chinarinde gebracht, welche auch bei den übrigen (vorhergegangenen und folgenden) Versuchen verwendet wurde, nebst 20 C.C. zweiprocentiger Schwefelsäure; diese Mischung liess ich 24 Stunden stehen, setzte 12 g. frisch dargestelltes Kalkhydrat hinzu, sowie 160 C.C. 98procentigen Alkohols, erhitzte dann auf einem Wasserbade bis zum Siedepunkte des Alkohols, unterbrach dieses erst nach einer Stunde und brachte das Gewicht des Kolbeninhaltes nach Abkühlung durch Auffüllung mit 98 % Alkohol auf 190 g. Nach Filtration und Auffangen von 100 C.C. Flüssigkeit wurden diese analysirt, wie bei meiner Kalk-Alkoholmethode angegeben. Es wurden erhalten:

1. Ausschüttlung	212 mg.
2. -	22 -
3. -	3 -

---

Zusammen 257 mg. =  $4,74 \times 1,145 = 5,42\%$ .

II. In den Kolben b mischte ich untereinander:

- 10 g. Chinapulver, mit
- 20 C.C. M. Schwefelsäure von 2 %, und
- 20 C.C. M. Alkohol von 98 %.

Nach einer 24stündigen Maceration wurden 12 g. frisch bereitetes Kalkhydrat nebst 140 C.C. Alkohol von 90 % hinzugefügt und weiter wie bei I operirt.

Resultat:

1. Ausschüttlung	209 mg.
2. -	25 -
3. -	2 -

$$\text{Total } 236 \text{ mg.} = 4,72 \times 1,145 = 5,4 \%$$

III. In dem Kolben c wurden gemischt:

10 g. Chinapulver mit

40 C.C. Alkohol von 90 %, und

2 C.C. Schwefelsäure von 20 %; dieses Gemenge wurde 24 Stunden macerirt, und nach Beifügung von 12 g.  $\text{CaH}^2\text{O}^2$  und 140 C.C. Alkohol von 90 % wie sub I. behandelt, allein mit der Abweichung, dass das Gewicht des Kolbeninhaltes mit Alkohol von 90 % auf 190 g. gebracht wurde.

Gefunden:

1. Ausschüttlung	220 mg.
2. -	11 -
3. -	4 -

$$\text{Total } 235 \text{ mg.} = 4,7 \times 1,45 = 5,38 \%$$

IV. Im Kolben d liess ich dieselbe Mischung wie im Kolben a 3mal 24 Stunden maceriren, und verfuhr übrigens auf gleiche Weise:

Gefunden:

1. Ausschüttlung	222 mg.
2. -	12 -
3. -	2 -

$$\text{Total } 236 \text{ mg.} = 5,4 \%$$

V. Im Kolben e wurde das Infus ohne vorhergehende Säuremaceration bereitet und gefunden: 5,38 %. Damit die Auskochung bei den verschiedenen Experimenten stets mit ungefähr 90 % Alkohol Statt fand, verwendete ich bei den Versuchen I, II und IV 98procentigen Alkohol.

Durch diese Experimente ist somit ohne Weiteres dargethan, dass eine vorhergehende Maceration mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsäurehaltigem Alkohol von 50 % oder 90 % keines-

wege einen Einfluss auf den Alkaloidgehalt zur Folge haben kann und daher keine Empfehlung verdient, weil sie bloss die für die Bestimmung erforderliche Zeit verlängert. Somit bringt die Auskochung mit Kalk und Alkohol sämtliche Alkaloiden leicht und vollständig in Lösung. Ob durch Erweichen mit starker Kalilauge, also durch theilweise Destruction der Gewebe ein höherer Gehalt erzielt werden könne, werde ich nach der Besprechung der Methode Gunning beantworten und jetzt zu einer Kritik der Methode Prollius und einigen der meist gebräuchlichen Bestimmungsweisen übergehen.

Schon im Beginn dieses Aufsatzes bemerkte ich von Prollius, dass ohne eine weitere Reinigung der Verdunstungsrückstand nicht als Alkaloid in Rechnung gebracht werden dürfte. Im Durchschnitte fand ich bei genauester Befolgung der Methode von Prollius in 3 Analysen mit 10 g. Succirubarinde 6,33 % (6,35 bis 6,28 — 6,36) bei 110° getrocknete rohe Alkaloide. Durch Auflösung dieser unter Erwärmung in Wasser mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure (20%) angesäuert, Filtration in einen Scheidetrichter und Ausschüttlung mit Chloroform bei vorwaltendem Alkali, wurde der Gehalt auf 4,02 % reducirt. Da jedoch Chinaalkaloide, auch dann, wenn sie in reinem Zustande abgetrennt sind, nach Trocknen bei 110° stets sehr schwer löslich sind und hier die Lösung wegen des anwesenden wachsischen Fettes schwieriger wird, so modificirte ich das Verfahren, indem ich die nach Reinigung mit  $\text{CaH}_2\text{O}^2$  erhaltene rheinweingelbe Flüssigkeit nach der Wägung mit 20 C. C. M.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  von 1% vermischte auf einem Wasserbade wurde dann der Alkohol ausgetrieben und in der zurückgebliebenen sauren wässerigen Flüssigkeit waren nun Fett und Chinovasäure vertheilt. — Nach Filtration, Aussüssung etc. wurden erhalten:

Rückstand 1. Ausschüttlung	=	93 mg.
- 2.	-	= 41 -
- 3.	-	= 13 -
- 4.	-	= 2 -

Zusammen = 149 mg.

Diese wurden aus 40,95 g. der gelben Flüssigkeit abgesondert, somit aus 4,095 Rinde; demnach



$$1,49 \times \frac{100}{40,95} \times 1,145 = 4,16\%.$$

Eine folgende Bestimmung ergab: 4,12 %.

Die Resultate sind also bei Weitem nicht befriedigend zu nennen; die von Prollius gebrauchte Extractionsflüssigkeit ist nicht im Stande, den totalen Betrag an Alkaloïden in Auflösung zu bringen. Vielleicht würde eine vorhergehende Maceration mit schwefelsäurehaltigem Alkohol die Ausbeute nicht unbedeutend verbessern. Bei meiner Methode musste sie ohne Einfluss auf das Resultat sein, weil die Ausziehung mit Kalk-Alkohol schon vollständig geschieht. Wo dieses jedoch nicht der Fall ist, würde vielleicht die vorherige theilweise Lösung der Alkaloïde zu günstigen Resultaten führen können. In einer weithalsigen Stöpselflasche liess ich deshalb ein Gemenge von:

10 g. Chinapulver,

2 - Schwefelsäure von 20 % und

38 - Alkohol von 90 %, während 24 Stunden stehen. Ferner wurden dann beigefügt:

5 g. kaustisches Ammon von 10 %,

35 - Alkohol von 90 % und

20 - Chloroform, und von Neuem, so viel wie möglich während fortwährendem Umschütteln 24 Stunden macerirt. Die obenstehende Flüssigkeit wurde weiterhin in eine 2., 10 g.  $\text{CaH}^2\text{O}^2$  enthaltende Flasche abgegossen; nach einer raschen Schwenkung wurde die Farbe eine rheinweingelbe. Ein abgewogener Theil der also erhaltenen hellen Flüssigkeit wurde nach Vermischung mit 20 C.C. 1 %iger Schwefelsäure auf die oben erwähnte Weise behandelt. In 37 g. gefunden:

1. Ausschüttlung	=	141
2. -	=	10
3. -	=	3
		<hr/>
		154.

$$\text{Also } 1,54 \times \frac{100}{37} \times 1,145 = 4,77\%.$$

Die vorhergehende Maceration ergab hier also den wichtigen Unterschied von 0,6 %. Trotzdem ist das gefundene Quantum bei Weitem nicht das totale (5,4 %) und ist auch zudem die Methode zu umständlich geworden, was nicht empfiehlt.

Die andere von Prollius gleichzeitig erwähnte, nur allein zur Bestimmung der in Aether löslichen Alkaloide empfohlene Methode ist nicht näher von mir geprüft worden.

In der Januarnummer der Haaxman's tydschrift findet sich von Dr. de Vrij eine Besprechung jener Methode vor, bei welcher Verfasser die doppelte Quantität Extractionsflüssigkeit zur quantitativen Bestimmung der gesammten Alkaloide verwandte und dringend empfiehlt.

Die Methode de Vrij,<sup>1</sup> wiewohl schon von Eykman<sup>2</sup> einer Kritik unterworfen, will ich nicht mit Stillschweigen übergehen, weil, obschon ich im Ganzen sehr gut mit Eykman übereinstimme, ein Paar Eigenthümlichkeiten beobachtet wurden, welche nach meiner Meinung wohl der Erwähnung werth sind.

In Uebereinstimmung mit Dem, was ich bei den schon erwähnten Methoden hinsichtlich des Abwaschen und Deplaciren that, habe ich auch bei der Methode de Vrij deplacirt, bis ein Tropfen des Percolates durch Pikrinsäure nicht mehr präcipitirt wurde, während Dr. de Vrij deplacirt, bis Natronlauge im Percolate kein Präcipitat mehr hervorruft. Selbstverständlich ist diese Aenderung weit genauer, da die Löslichkeit der Alkaloide in Wasser oder verdünnter Natronlauge beträchtlich grösser ist, wie die ihrer Pikrinates. Das Percolat, welches von Natronlauge nicht mehr präcipitirt wurde, gab mit Pikrinsäure noch eine starke Trübung. — Stets bekam ich mehr als der zehnfachen Menge Rinde entsprechendes Percolat.

Eykman macht die Bemerkung, dass die Menge oxalsaures Kali nicht hinreichend ist, um bei den von ihm untersuchten Proben allen in Auflösung gekommenen Kalk abzuschcheiden, da im Filtrate stets noch Calcium nachgewiesen werden konnte. Dies kann ich nur bestätigen; ich suche jedoch die Erklärung nicht in der unzureichenden Menge oxalsauren Kalis, sondern in der beobachteten schwach sauren Reaction der Flüssigkeit, worin schon durch Beifügung von Natronlauge die erste Trübung entstanden war: diese saure Reaction rührt von Salzsäure her, also kann der Kalk sich niemals vollständig absetzen. Die Trübung verschwindet durch Essigsäure niemals vollkommen. Wahrscheinlich besteht das erst

1) Haaxman's tydschrift 1880. pag. 16.

2) Idem 1881. pag. 116.

entstandene Präcipitat nicht aus Alkaloiden, sondern aus ihren Chinatannaten, da diese, zufolge dem Bemerken von Dr. de Vrij,<sup>1</sup> von verdünnter Salzsäure extrahirt werden, 'und nicht, wie allgemein angenommen, die Alkaloide als solche. Das Factum, dass ein einmal hervorgerufenes Präcipitat durch Essigsäure nimmer wieder ganz verschwindet, kann seine Erklärung in der Behauptung von Dr. de Vrij<sup>1</sup> finden, dass die Chinatannate der Alkaloide in Essigsäure bedeutend schwieriger löslich sind als in verdünnter Salzsäure.

Wenn dem so ist, dann würde auch bei Zusatz von Natronlauge bis zur alkalischen Reaction und fernerem Ansäuerung mit Essigsäure eine viel grössere Menge unaufgelöst bleiben und mit dem Niederschlage von Chinarothe und Calciumoxalat entfernt werden und somit ein geringerer Gehalt die unvermeidliche Folge sein. Um dies näher zu erforschen, unternahm ich das folgende Experiment: Auf die gewöhnliche Weise wurde nach der Methode de Vrij die Gemenge von Chinapulver und verdünnter Salzsäure, während 24 Stunden macerirt, dann in eine Deplacirröhre gegeben, welche mit einem Pfropfen Baumwolle versehen und durch eine Cautschukröhre mit Quetschhahn geschlossen war. Von Neuem liess ich nun 24 Stunden stehen, öffnete den Quetschhahn und fing das Percolat in einem tarirten Kolben auf. Das längere Stehen in der Deplacirröhre hatte zum Zweck, das Percolat direct vollständig hell zu erhalten, um desto schärfer das Moment wahrnehmen zu können, wenn eine durch Natronlauge verursachte leichte Trübung bestehen bleibt. — Versäumt man diese Maassregel, so ist stets das erste Percolat durch die feinsten China-theilchen getrübt. Nach Deplacirung, bis Pikrinsäure im Percolate nicht die geringste Trübung mehr verursachte, hatte ich 196 g. Flüssigkeit aufgefangen, welche ich in 2 Hälften, von je 98 g. vertheilte, und nun jede dieser nach verschiedener Weise behandelte.

a) Bei der einen Hälfte im Kolben a tröpfelte ich solange Natronlauge zu, bis die Flüssigkeit sehr schwach alkalisch reagirte; in diesem Augenblicke war ein Präcipitat entstanden, welches sich durch Zusatz von Essigsäure bis zu stark saurer Reaction nur

---

1) Haaxman's tydskrift 1880. Januarnummer.

wenig verringerte. Nach einer Erwärmung auf  $100^{\circ}$  wurden 113 mg. Kaliumoxalat in den Kolben gebracht, und dieser 24 Stunden der Ruhe überlassen.

b) In den anderen Kolben **b** wurde Natronlauge getropft, bis eine leichte Trübung bestehen blieb (die Reaction noch deutlich sauer), Essigsäure bis zu stark saurer Reaction zugesetzt (die Trübung verschwand nicht) und nach Erhitzen bis zum Siedepunkte 113 mg. Kaliumoxalat hinzugefügt und ebenfalls 24 Stunden in Ruhe gelassen.

Nach dieser Zeit war in dem letzteren Kolben ein geringer Niederschlag von Calciumoxalat mit wenigem Chinarothe entstanden; die Flüssigkeit nach Filtration und Abwaschung war braunroth gefärbt und gab nach Alkalischemachen und Ausschütteln mit Chloroform, welche Operation eine Zeit von mehr als drei Tagen in Anspruch nahm,

als Rückstand 1. Ausschüttlung: 226 mg.

- - 2. - 66 -

- - 3. - 9 -

- - 4. - 1 -

---

Total 302 mg.

oder in % der absolut trocknen Rinde ausgedrückt:

$$3,02 \times \frac{10}{7,5} \times 1,145 = 4,6 \%$$

Im Kolben **a** war ein intensiv dunkelrother Niederschlag von Calciumoxalat mit Chinarothe entstanden; nach Filtration und Abwaschung wie früher wurde eine hellbraune Flüssigkeit erhalten, welche bei Ausschüttung ergab:

1. Ausschüttung = 252 mg.

2. - = 28 -

3. - = 5

---

Zusammen 285 mg.,

$$\text{somit } \frac{28,5}{7,5} \times 1,145 = 4,35 \%$$

In der That war demnach durch das Alkalischemachen ein Präcipitat von Chinatannaten entstanden, welches, als schwierig löslich in Essigsäure, mit dem Calciumoxalat auf dem Filtrum zurückblieb und für die fernere Analyse verloren ging.

Wiewohl von einem Verluste begleitet, hatte das erste im Kolben **a** geübte Verfahren doch den Vortheil, dass eine Flüssigkeit erhalten wurde, welche innerhalb 4 Stunden die ganze Ausschüttung beenden liess; schon bei der ersten wurden nach einem anderthalbstündigen Stehen (siehe oben) 252 mg., also  $\frac{252}{285} = \frac{8}{9}$  der ganzen Menge abgeschieden.

Das Filtrum vom Versuche **a** gab beim Uebergiessen mit verdünnter Salzsäure ein Filtrat, welches durch Pikrinsäure und Kaliumquecksilberjodid reichlich präcipitirt wurde. Der Filterinhalt, vom Experimente **b** herrührend, und auf dieselbe Weise behandelt, gab an verdünnter Salzsäure nur Spuren Alkaloid ab: Pikrinsäure verursachte eine kaum merkbare Opalisation.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

## Arbeiten aus dem pharmaceutischen Institute der kaiserl. Universität Dorpat.

### Beiträge zur Chemie der Nymphaeaceen.

Von Mag. Wilhelm Grüning.

(Fortsetzung.)

#### Gerbsäuren und verwandte Substanzen in den Nymphaeaceen.

a) Bei näherer Betrachtung der bei den quantitativen Analysen für Gerbsäure ermittelten Zahlen fallen Differenzen scharf ins Auge, welche bei Anwendung verschiedener Lösungsmittel, sowie verschiedener Reihenfolge derselben erhalten werden. Der Umstand, dass die Gerbsäure fast in allen Pflanzentheilen gegen die angewandten Lösungsmittel ein verschiedenes Verhalten zeigt, führt zu der Annahme, dass die Verbindungen, in denen sie in der Pflanze enthalten ist, verschiedenartig sind. Im Nuphar sind es die Rhizome, in der Nymphaea die Wurzeln, welche ihre Gerbsäure an Wasser fast vollständig, an Alkohol dagegen kaum abgeben. Aehnlich verhält es sich mit den Samen der Nymphaea, wo sie jedoch nur in geringen Mengen vorkommt. In den Samen des Nuphar kön-

nen meine Versuche nur die Ansicht Dragendorffs<sup>1</sup> bestätigen, dass Gerbsäure mit Eiweiss in Verbindungen vorkommen kann, welche durch Wasser nicht, wohl aber durch Alkohol zersetzt werden. In den Rhizomen der *Nymphaea* endlich gehen in beide Lösungsmittel bedeutende Mengen von Substanzen ein, welche durch Blei- und Kupferacetat wohl gefällt werden, jedoch, wie später gefunden wurde, aus einer Reihe von Stoffen bestanden, die wegen ihres ähnlichen Verhaltens gegen Fällungsmittel die Zuverlässigkeit aller Gerbsäurebestimmungen illusorisch machen.

b) Bei den Vorversuchen verfuhr ich in der Weise, dass ich den aus einem Pflanzentheile dargestellten alkoholischen Auszug in Vacuo eindampfte, den Rückstand mit Wasser behandelte und die Lösung einer zweimaligen fractionirten Fällung mit Bleiacetat unterwarf. Nur der zweite Niederschlag wurde noch feucht durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die vom Schwefelblei abfiltrirte Flüssigkeit durch Kohlensäure vom Schwefelwasserstoff befreit und mit Aether geschüttelt, welcher geringe Mengen Gallussäure aufnahm. Nach dem Abheben des Aethers wurde die Flüssigkeit in Vacuo bis zur Syrupsconsistenz eingedampft und über Schwefelsäure getrocknet. Aber weder aus *Nuphar* noch aus *Nymphaea* gelang es mir auf diese Weise Gerbsäure zu erhalten, da sie bei dieser Behandlung eine vollständige Zersetzung erleidet. Die gebildeten Producte waren von schwarzer Farbe, kaltes Wasser löste nur einen kleinen Theil, welcher kaum gegen Leim reagirte, ein in heissem Wasser löslicher Theil wurde beim Erkalten wieder abgeschieden. Ich griff deshalb bei Darstellung der Gerbsäure zu einer Methode, welche J. Loewe mit Erfolg zur Darstellung reiner Gallusgerbsäure<sup>2</sup> und Eichengerbsäure<sup>3</sup> anwendete.

c) Die Darstellung der im *Nuphar luteum* enthaltenen Gerbsäure nahm ich wegen ihres grossen Gehaltes daran aus den Samen vor. Um zu gleicher Zeit über die Natur der merkwürdig grossen in Aether übergehenden Menge durch Bleiacetat fällbarer Substanzen unterrichtet zu sein, extrahirte ich 650 g. des Samenspulvers in einem Mohr'schen Aetherextractionsapparate mit absolu-

1) Ueber die Beziehungen zwischen chemischen Bestandtheilen und botanischen Eigenthümlichkeiten der Pflanzen, a. a. O. Beiträge zur Chemie der Paeonien. Archiv der Pharmacie 1879. Jahrg. 58, pag. 540.

2) Zeitschrift für analyt. Chemie 1872. p. 378.

3) Zeitschrift für analyt. Chemie 1881. p. 208.

tem Aether, destillirte den Aether grösstentheils ab und behandelte die rückständige dickflüssige Masse mit Wasser. Da dieses hierbei, wie aus den quantitativen Versuchen ersichtlich, nur durch Bleiacetat fällbare Substanzen enthielt, konnte eine Fällung damit unterlassen werden. Ich versetzte daher die Lösung, welche durch Reactionen einen grossen Gehalt an Gerbsäure bekundete, zum Zwecke der Darstellung derselben mit Kochsalz, erhielt jedoch, wahrscheinlich wegen der geringen Menge des noch in der Flüssigkeit enthaltenen Aethers, keine Ausscheidungen. Beim Schütteln mit Essigäther ging reichlich Gerbsäure in diesen über, damit eine syrupdicke Flüssigkeit bildend. Nach dem Abheben und Verdunsten des Lösungsmittels auf dem Dampfbade hinterblieb die Gerbsäure als eine zu einem schmutzig gelben Pulver zerreibliche Masse, in welcher schon diese Farbe auf die gleichzeitige Anwesenheit fremder Substanzen schliessen liess.

Der Rückstand von der Aetherextraction wurde mit kochendem Alkohol behandelt, der Auszug eingedampft, mit Wasser macerirt und die Lösung mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt. Auch hier entstand kein Niederschlag, was durch einen geringen noch vorhandenen Alkoholgehalt erklärt werden muss, da bei einem vorhergehenden Versuche ein solcher erhalten werden konnte, wenn die Flüssigkeit mit Bleiacetat versetzt, der Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat vom Schwefelblei mit Kochsalz versetzt wurde. Beim Schütteln der ersteren mit Kochsalz versetzten Flüssigkeit mit Essigäther nahm derselbe die Gerbsäure vollständig auf. Das nach dem Verdunsten des Essigäthers zurückbleibende Präparat unterschied sich äusserlich nicht von dem aus dem Aetherauszuge erhaltenen, konnte demnach mit jenem zusammen weiterer Verarbeitung unterzogen werden. Beide Substanzen wurden vereint in Wasser gelöst, die zur Sättigung nöthige Menge Kochsalz hinzugefügt, der dabei entstehende dickbreiige, gelbe Niederschlag auf einem Flanelltuche gesammelt, mit gesättigter Kochsalzlösung gut gewaschen und mit 10procentiger Kochsalzlösung behandelt. Der dabei in Lösung gehende Theil enthielt die Gerbsäure, der unlösliche war ein Körper, welcher zur Gruppe der Phlobaphene gezählt werden muss, den ich daher mit „Nupharphlobaphen“ bezeichnen will.

d) Die Gerbsäure konnte aus der Lösung in 10procentiger Kochsalzlösung durch Schütteln mit Essigäther darin übergeführt

werden und hinterblieb nach dem Verdunsten desselben auf dem Dampfbade als eine hellgelbe, leicht zerreibliche Masse. Sie fällte Eisenoxydsalz schwarzblau und theilte im Uebrigen die Reactionen aller Gerbsäuren. In Wasser war sie klar löslich.

Bei dem Versuche, ein zur Elementaranalyse verwendbares, wasserfreies Präparat zu erhalten, stellte ich eine Reihe von Versuchen an, die Substanz bei erhöhter Temperatur zu trocknen, überzeugte mich jedoch dabei von der Unmöglichkeit, dieses Verfahren ohne gleichzeitig eintretende Zersetzung anwenden zu können. Schon wenn sie einige Zeit der Temperatur von 95° C. ausgesetzt war, trat starke Bräunung der Substanz ein. Ich wandte deshalb eine Substanz an, welche 2 Wochen über Schwefelsäure in Vacuo getrocknet war und 0,22 % Aschenbestandtheile enthielt. Die Verbrennung geschah im Sauerstoffstrom neben Kupferoxyd.

Es gaben 0,3363 g. = 0,3356 g. aschenfreier Substanz:

0,6255 g.  $\text{CO}_2$  = 50,83 % C und 0,1225 g.  $\text{H}_2\text{O}$  = 4,06 % H

0,2918 g. = 0,2912 g. aschenfreier Substanz:

0,5435 g.  $\text{CO}_2$  = 50,90 % C und 0,1035 g.  $\text{H}_2\text{O}$  = 3,95 % H.

Aus den sich im Mittel daraus ergebenden Zahlen berechnet sich für die Nuphargerbsäure die Formel  $\text{C}^{56}\text{H}^{56}\text{O}^{37}$ .

gefunden	berechnet
C = 50,87	50,91
H = 4,00	4,24
O = 45,13	44,85.

Zur Untersuchung des Bleisalzes wurden 3 g. der Gerbsäure in Wasser gelöst, mit neutralem Bleiacetat gefällt, der entstehende hellgelbe Niederschlag mit Wasser gewaschen und getrocknet. Aber trotzdem ich bei diesen Manipulationen die möglichste Vorsicht beobachtete, zum Lösen und Nachwaschen stets gekochtes Wasser anwandte, das Waschen durch den Bunsen'schen Saugapparat beschleunigte und das Trocknen des Niederschlages ohne Anwendung von Wärme in Vacuo über Schwefelsäure sich vollziehen liess, hatte er doch nach Beendigung der Operation dunkelgrüne Farbe angenommen, wie aus den später zu beschreibenden Spaltungsproducten hervorgeht, ein Zeichen weit gegangener Zersetzung und Oxydation.

Nach dem Verbrennen, Oxydiren mit Salpetersäure etc. hinterliessen 0,4625 g. des Bleisalzes 0,2245 g.  $\text{PbO}$  = 48,54 %.



Beim Verbrennen im Sauerstoffstrome lieferte 0,6502 g.  
0,6273 g.  $\text{CO}_2$  und 0,0885 g.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Andere 0,6130 g. Substanz  
0,5825 g.  $\text{CO}_2$  und 0,0861 g.  $\text{H}_2\text{O}$ .

Es berechnen sich daraus im Mittel 26,13% C,  
1,54% H, 23,79% O und 48,54% PbO.

Es ist unmöglich, die so erhaltenen Zahlen zur Berechnung einer Formel für die Gerbsäure zu verwerthen, da der Sauerstoffgehalt im Vergleiche zu dem der reinen Gerbsäure viel zu hoch gefunden ist, was nicht befremden kann, wenn man in Betracht zieht, dass die Leichtzersetzlichkeit der Gerbsäure eine überaus grosse ist, die Spaltungsproducte aber mit grosser Begier den Sauerstoff der Luft aufnehmen.

e) Ich komme jetzt auf die mit Nuphraphlobaphen bezeichnete Substanz zurück, welche neben der Gerbsäure durch Kochsalz gefällt wurde, jedoch von einer 10procentigen Lösung dieses Salzes nicht aufgenommen wurde. Um sie möglichst rein zu erhalten, löste ich sie in heissem Wasser, sammelte die sich beim Erkalten ausscheidende syrupdicke Flüssigkeit auf dem Filter, wusch sie mit kaltem Wasser und stellte sie in den Exsiccator über Schwefelsäure und Kalk. Hier trocknete sie binnen 24 Stunden zu einer glänzend schwarzen, amorphen, in dünnen Lagen braunroth durchsichtigen Masse zusammen. Ihr Gewicht betrug nur 5 g., wodurch jedoch kein Ausdruck für die Menge, in welcher sie in den Samen enthalten ist, gegeben wird, da bei der angewandten Reinigungsart der grösste Theil verloren geht. Denn obgleich sie bei der Behandlung mit kaltem Wasser an dieses kaum etwas abgibt, so bleibt doch ein bedeutender Theil in Lösung, wenn das Wasser erwärmt und dann wieder erkaltet wird. Ausser in warmem Wasser war sie löslich in Alkohol, Alkalilauge, einer concentrirten Gerbsäurelösung, sowie in concentr. Essigsäure. Aus den beiden letzten Lösungen konnte sie durch überschüssig zugesetztes Wasser wieder abgeschieden werden. In Aether war sie schwer löslich.

Die Lösung in warmem Wasser gab mit Bleisalz, Kupfersalz, Leim und Eisen Niederschläge, der letztere war dunkel-schwarzblau gefärbt. Beim Erhitzen auf dem Platinblech bildete sie eine äusserst grossblasige Kohle und verbrannte diese schliesslich ohne Asche zu hinterlassen.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,3548 g.

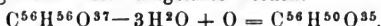
0,6822 g.  $\text{CO}_2 = 52,42\%$  C und 0,1227 g.  $\text{H}_2\text{O} = 3,89\%$  H  
0,3088 g.

0,5930 g.  $\text{CO}_2 = 52,37\%$  C und 0,1035 g.  $\text{H}_2\text{O} = 3,72\%$  H.

Die sich im Mittel daraus ergebenden Zahlen entsprechen der Formel  $\text{x C}^{56}\text{H}^{50}\text{O}^{35}$

gefunden	berechnet
C = 52,40	52,42
H = 3,81	3,90
O = 43,79	43,68.

Sie zeigt in ihrer Zusammensetzung einen niedrigeren Gehalt an Wasserstoff und, falls man denselben als Wasser berechnet, einen höheren Sauerstoffgehalt als die Gerbsäure. Da jedoch ihre Eigenschaften und die später zu beschreibenden Spaltungsproducte sie der Gerbsäure nahe stellen, so kann ihre Entstehung aus derselben in folgender Weise aufgefasst werden:



Ich will hier noch bemerken, dass ich die gleiche Substanz auch in den Rhizomen des Nuphar wahrgenommen, jedoch wegen der geringen Menge, in welcher sie hier enthalten, bei der Untersuchung nicht weiter verwerthet habe.

f) 5 Kil. Rhizome der *Nymphaea alba* wurden kalt mit Alkohol von  $95^\circ$  T. extrahirt, vom Auszuge der Alkohol grösstentheils abdestillirt und der Rückstand mit etwa 2 Liter Wasser behandelt. Dieselben lösten bis auf einen verhältnissmässig geringen, grauen, schmierigen Rückstand, welcher durch Filtration von der Flüssigkeit entfernt wurde. Das Filtrat, mit etwa dem 4fachen Volum Wasser versetzt, liess sogleich, reichlicher beim Stehen über Eis einen grauen Niederschlag fallen, welcher an den Wandungen des Gefässes sich als eine dickbreiige, zusammenhängende, die Wände des Gefässes vollkommen auskleidende, glänzend schwarze Masse absetzte. Dieselbe wurde durch Kneten mit Wasser gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Sie stellte darauf eine schwarze, leicht zu einem grauen Pulver zerreibliche Masse dar. In wasserhaltigem Aether war sie fast vollständig löslich, durch absoluten Aether konnte sie in 2 Theile getheilt werden.

g) Der in Aether lösliche Theil, für welchen ich die Bezeichnung „Tannonymphaein“ vorschlage, stellte nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine hellgelbe, amorphe, leicht zerreibliche Masse dar. Dieselbe war leicht löslich in wenig angewärmtem

Wasser, aus welchem sie sich beim Erkalten wieder ausschied. Eine concentrirte Gerbsäurelösung, ebenso Essigsäure löste sie gleichfalls, schied jedoch bei reichlichem Wasserzusatz wieder ab. Alkalilaugen nahmen sie mit Leichtigkeit auf, Säuren fällten daraus wieder. Die Lösung in heissem Wasser gab mit Bleiacetat, Kupferacetat und Leim Niederschläge. Eisen fällte dunkel-schwarz-blau.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz gab beim Verbrennen im Sauerstoffstrome folgende Zahlen:

	0,2920 g.
0,5503 g. CO <sup>2</sup> = 51,40 % C und 0,1040 g. H <sup>2</sup> O = 3,96 % H	
	0,4105 g.
0,7748 g. CO <sup>2</sup> = 51,48 % C und 0,1484 g. H <sup>2</sup> O = 4,02 % H.	

Aus den im Mittel daraus gefundenen Zahlen berechnet sich für das Tannonymphaein die Formel  $\text{x C}^{56}\text{H}^{52}\text{O}^{36}$ .

gefunden	berechnet
C = 51,44 %	51,69 %
H = 3,99 -	4,00 -
O = 44,57 -	44,31 -

h) Die neben dem Tannonymphaein durch Fälln mit Wasser erhaltene, in Aether unlösliche Substanz will ich wegen ihres ausgesprochen phlobaphenartigen Charakters mit „Nymphaeaphlobaphen“ bezeichnen. Um sie möglichst rein zu erhalten, löste ich sie in Alkohol, versetzte mit Wasser im Ueberschusse, sammelte den dadurch gebildeten Niederschlag auf dem Filter, wusch ihn mit kaltem Wasser und trocknete ihn über Schwefelsäure und Kalk. Auf diese Weise erhielt ich eine spröde, glänzend schwarze, amorphe Masse. Von dem Tannonymphaein unterschied sich dieselbe hauptsächlich durch die dunkle Farbe, die Unlöslichkeit in absolutem Aether und eine viel schwerere Löslichkeit in heissem Wasser. Im Uebrigen zeigten diese beiden Körper grosse Uebereinstimmung. So bildete namentlich auch das Nymphaeaphlobaphen mit Essigsäure und Gerbsäure durch überschüssiges Wasser wieder zersetzbare Lösungen. Aus der hier bereiteten wässrigen Lösung wurde es in gleicher Weise wie das Tannonymphaein durch Bleiacetat, Kupferacetat, Leim und Eisensalz gefällt. Alkalien bildeten rothbraune durch Säuren wieder zersetzbare Lösungen.

Bei der Verbrennung gaben 0,3822 g. bei 100° C. getrockneter Substanz:

0,7228 g.  $\text{CO}_2 = 51,57\%$  C und 0,1302 g.  $\text{H}_2\text{O} = 3,785\%$  H

0,4355 g.

0,8179 g.  $\text{CO}_2 = 51,50\%$  C und 0,1441 g.  $\text{H}_2\text{O} = 3,676\%$  H.

Die im Mittel daraus resultirenden Zahlen lassen für das Nymphaeaphlobaphen die Formel  $\text{x C}^{56} \text{H}^{48} \text{O}^{36}$  berechnen.

gefunden	berechnet
C = 51,535 %	51,85 %
H = 3,73 -	3,70 -
O = 44,735 -	44,45 -

i) Ich komme nun zur Besprechung der in f erwähnten Flüssigkeit, welche aus dem eingengten alkoholischen Auszuge durch Behandeln mit wenig Wasser erhalten, dann durch reichlichen Wasserzusatz von den dadurch fällbaren Substanzen befreit wurde. Um aus ihr die Gerbsäure zu isoliren, versetzte ich sie mit Bleiacetat, sammelte den in reichlicher Menge entstehenden Niederschlag auf dem Filter, wusch ihn mit destillirtem Wasser und zerlegte ihn noch feucht durch Schwefelwasserstoff. Aus der vom Schwefelblei abfiltrirten Flüssigkeit verdrängte ich den  $\text{SH}^2$  durch  $\text{CO}_2$  und versetzte sie mit der zur Sättigung nöthigen Menge Kochsalz. Es schied sich sogleich eine dunkelgelbe, zähe Masse aus, von welcher die Flüssigkeit klar abgegossen werden konnte. Proben der letzteren gaben beim Schütteln mit Aether an diesen ausser geringen Mengen Gallussäure noch reichlich Gerbsäure ab, da mir jedoch der Niederschlag eine grössere Garantie für die Abwesenheit fremder Substanzen bieten musste, so habe ich ihn allein zur Reindarstellung der Gerbsäure verwandt. Zu diesem Zwecke wusch ich ihn mit gesättigter Kochsalzlösung und behandelte ihn dann wiederholt mit einer 13procentigen Lösung desselben Salzes, wobei er nur zum Theil gelöst wurde.

h) Den in verdünnter Kochsalzlösung unlöslichen Theil will ich wegen seiner nahen Beziehungen zur Gerbsäure als „unlösliche Gerbsäure“ bezeichnen, indem ich dabei dem Beispiele J. Löwes<sup>1</sup> folge, welcher einen durch dieselben Eigenschaften ausgezeichneten Körper aus der Eichenrinde in gleicher Weise isolirt und benannt hat. Durch Kneten mit kaltem Wasser befreite ich ihn möglichst von anhängenden Verunreinigungen und stellte die eine dickbreiige

1) Zeitschrift für analytische Chemie 1881. p. 208.

Masse bildende Substanz über Schwefelsäure, woselbst sie nach kurzer Zeit zu einer glänzend schwarzen, 80 g. an Gewicht betragenden, amorphen, leicht zu einem rothbraunen Pulver zerreiblichen Masse eintrocknete. Um dieselbe weiter zu reinigen, löste ich sie in angewärmtem Wasser, liess die Lösung erkalten, goss von der sich dabei ausscheidenden, dicken schwarzen Masse die überstehende Flüssigkeit klar ab, wusch den Niederschlag mit kaltem Wasser und trocknete ihn dann wieder über Schwefelsäure und Kalk.

Von dem Phlobaphen und dem Tannonymphaein unterscheidet sich dieser Körper hauptsächlich dadurch, dass er aus einer durch Gerbsäure oder Essigsäure hervorgebrachten wässrigen Lösung bei reichlichem Wasserzusatz nicht gefällt wird. Dieser Umstand erklärt auch seine Trennung von jenen beiden ihm nahe stehenden Körpern.

Mit Hülfe der Gerbsäure wurden alle 3 an und für sich in Wasser unlöslichen Körper aus dem Alkoholextracte in die wässrige Lösung übergeführt, das Phlobaphen und das Tannonymphaein durch überschüssig zugesetztes Wasser gefällt, die unlösliche Gerbsäure dagegen in Lösung gehalten.

Von den sonstigen Eigenschaften dieses Körpers will ich hervorheben, dass er in der heiss bereiteten wässrigen Lösung Leim, Bleiacetat, Kupferacetat und Alkaloide fällte. Eisen fällte dunkelblauschwarz. Durch Natronlauge wurde er gelöst, durch Säuren wieder gefällt. In kaltem Wasser war er fast unlöslich, floss jedoch damit beim Stehen zu einer dickbreiigen Masse zusammen. Beim Erhitzen auf dem Platinblech gab er zuerst eine äusserst grossblasige Kohle und verbrannte diese schliesslich ohne Zurücklassung einer Asche.

Zur Elementaranalyse wurde eine Substanz angewandt, welche längere Zeit über Schwefelsäure, dann einige Stunden bei 100° C. getrocknet worden war.

Es gaben 0,3027 g. Substanz

0,5485 g.  $\text{CO}_2 = 49,40\%$  C und 0,1110 g.  $\text{H}_2\text{O} = 4,07\%$  H  
0,2959 g.

0,5359 g.  $\text{CO}_2 = 49,41\%$  C und 0,1078 g.  $\text{H}_2\text{O} = 4,05\%$  H.

Die im Mittel daraus erhaltenen Zahlen entsprechen der Formel  $\text{x C}^{56}\text{H}^{56}\text{O}^{40}$

berechnet	gefunden
C = 49,12 %	49,405 %
H = 4,09 -	4,06 -
O = 46,78 -	46,535 -

Ebensowenig wie bei der Nuphargerbsäure wollte es mir bei dieser Substanz gelingen, ein Bleisalz ohne Spaltung des Molecüls und gleichzeitig eintretende Oxydation zu erhalten. Obgleich ich die dort beschriebenen Vorsichtsmaassregeln auch hier anwandte, nahm das Salz nach dem Trocknen eine grüne Farbe an, welche in gleichem Maasse wie dort ein untrügliches Zeichen weit gegangener Zersetzung ist. Das Füllen geschah mittelst neutralem Bleiacetat aus einer Lösung der Gerbsäure in 50procentigem Alkohol.

Bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome gaben 0,7229 g. des Salzes

0,8344 g.  $\text{CO}_2$  = 31,47 % C und 0,1222 g.  $\text{H}_2\text{O}$  = 1,88 % H  
0,5972 g.

0,6920 g.  $\text{CO}_2$  = 31,62 % C und 0,1020 g.  $\text{H}_2\text{O}$  = 1,89 % H.

0,4920 g. lieferten nach dem Verbrennen und Oxydiren mit Salpetersäure 0,1985 g.  $\text{PbO}$  = 40,28 %.

1) Zur Darstellung der eigentlichen Gerbsäure verwandte ich, wie oben berichtet, die in i durch Behandeln des durch Kochsalz erzeugten Niederschlages mit 13procentiger Kochsalzlösung erhaltene Flüssigkeit. Dieselbe wurde wiederholt mit Essigäther geschüttelt, letzterer dann abgehoben, zuerst auf dem Wasserbade grösstentheils abdestillirt und der Rest in einer Porcellanschale auf dem Dampfbade verdunstet. Es hinterblieb darauf die Gerbsäure als eine leicht zu einem hellgelben Pulver zerreibliche, in dickeren Lagen braunroth durchsichtige, amorphe, spröde Masse. In ihren Reactionen zeigte sie mit den bekannten Gerbsäuren vollkommene Uebereinstimmung.

Mit gleich schlechtem Erfolge wie bei der Nuphargerbsäure versuchte ich es auch hier, das Trocknen bei erhöhter Temperatur vorzunehmen. Schon bei 90° C. trat Zersetzung ein, welche sich durch unvollständige Löslichkeit der Substanz in kaltem Wasser zu erkennen gab. Ich musste mich deshalb begnügen, zur Elementaranalyse eine Substanz anzuwenden, welche mehrere Wochen über Schwefelsäure und Kalk getrocknet worden war. Sie enthielt 0,50 % Asche.

Bei der Verbrennung lieferten 0,3231 g. = 0,3215 g. aschenfreier Substanz

0,5901 g.  $\text{CO}_2 = 50,01\%$  C und 0,1267 g.  $\text{H}_2\text{O} = 4,38\%$  H

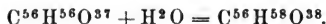
0,3455 g. = 0,3438 g. aschenfreier Substanz

0,6338 g.  $\text{CO}_2 = 50,28\%$  C und 0,1359 g.  $\text{H}_2\text{O} = 4,39\%$  H.

Die sich im Mittel daraus ergebenden Zahlen lassen für die Nymphaeagerbsäure die Formel  $\text{x C}^{56}\text{H}^{58}\text{O}^{38}$  berechnen.

gefunden	berechnet
C = 50,145 %	50,22 %
H = 4,385 -	4,335 -
O = 45,47 -	45,445 -

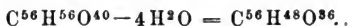
Diese Zusammensetzung lässt die sehr einfachen Relationen der Nymphaeagerbsäure zur Nuphagerbsäure erkennen. Man könnte letztere für ein Anhydrid der ersteren ansehen, denn es ist



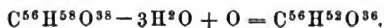
Da in der Gerbsäure wohl ohne Zweifel die Muttersubstanz der ihr verwandten, oben beschriebenen 3 Körper zu suchen ist, so will ich die sich aus den Formeln ergebenden Beziehungen hier gleichfalls erörtern. Es würde sich vor der Hand die Entstehung der unlöslichen Gerbsäure aus der löslichen in folgender Weise erklären:



In einfachster Weise leitet sich ferner von der unlöslichen Gerbsäure das Phlobaphen ab. Die Entstehung des letzteren muss durch Abspaltung von Wasser aus der ersteren in folgender Weise gedacht werden:



Das Tannonymphaein kann in diese Reihe nicht gut untergebracht werden, wie es denn überhaupt sich durch seine Löslichkeit in Aether scharf von den obigen Körpern unterscheidet. Im Gehalt an Sauerstoff steht es zwischen der eigentlichen und der unlöslichen Gerbsäure, da letztere jedoch auch mehr Wasserstoff besitzt, eine gleichzeitige Aufnahme von Wasser und Sauerstoff hier jedoch nicht angenommen werden kann, so muss es als ein besonderes Umwandlungsproduct der Gerbsäure durch Abspaltung von Wasser und Aufnahme von Sauerstoff in folgender Weise aufgefasst werden:



Ich will hier noch besonders darauf aufmerksam machen, dass die Beziehungen des Tannonymphaeins zur Nymphaeagerbsäure genau dieselben sind, wie diejenigen des Nupharplobaphens zur Nuphargerbsäure und dass ferner diese beiden phlobaphenartigen Substanzen zu einander in derselben Beziehung stehen, wie die Gerbsäuren, denen sie, wie anzunehmen, ihre Entstehung verdanken, dass nämlich das Nupharplobaphen ein Anhydrid des Tannonymphaeins ist:



Gleichen Erfolg, wie den Versuchen mit den vorher beschriebenen Gerbsäuren zur Darstellung von Bleisalzen hatte ich auch mit der Nymphaeagerbsäure. Auch hier zeigte die sich beim Trocknen des Niederschlages bildende grüne Farbe die eingetretene Zersetzung an.

Es wurden beim Verbrennen des trockenen Bleisalzes in 0,5205 g. 0,1969 g. PbO ermittelt = 37,83 %.

Bei der Elementaranalyse gaben 0,6905 g. 0,7520 g.  $\text{CO}^2$  = 29,70 % C und 0,1188 g.  $\text{H}^2\text{O}$  = 1,91 % H.

0,7014 g.

0,7752 g.  $\text{CO}^2$  = 30,01 % C und 0,1192 g.  $\text{H}^2\text{O}$  = 1,89 % H.

Die Spaltungsproducte der Gerbsäuren der Nymphaeaceen.

#### Nymphaeagerbsäure.

a) 5 g. der aus den Rhizomen der Nymphaea dargestellten Gerbsäure wurden in destillirtem, vorher gekochtem Wasser gelöst, der Lösung Schwefelsäure bis zum Gehalte von 1,4 % zugefügt und dieselbe dann derart in ein Glasrohr eingeschmolzen, dass dieses mit dem Inhalte fast gefüllt war. Schon bei dieser Operation, welche ein gelindes Erwärmen des oberen Theiles der Röhre unvermeidlich macht, schied sich ein gelbes Pulver ab. Dasselbe nahm während des nun folgenden Erwärmens im Wasserbade an Menge noch bedeutend zu. Nachdem das Erwärmen sechs Stunden fortgesetzt worden war, wurde die Röhre zerbrochen und die Flüssigkeit durch Filtration vom Niederschlage getrennt. Letzterer bestand aus gelben mikroskopisch kleinen Krystallen, die in allen ihren Reactionen vollkommene Uebereinstimmung mit der Ellagsäure zeigten. Hervorheben will ich namentlich die von Merklein und Wöhler beobachtete Reaction mit Eisenchlorid, welches



zuerst grünlich, dann tief-schwarzblau färbte. Concentrirte Schwefelsäure löste in der Kälte, leichter beim Erwärmen mit gelber Farbe und schied bei Zusatz von Wasser wieder ab. Weingeist und Aether lösten fast gar nicht, Wasser auch beim Kochen sehr wenig. Natronlauge löste mit rothgelber Farbe und schied bei Säurezusatz wieder ab.

Bevor ich die Substanz der Elementaranalyse unterwarf, trocknete ich sie bei  $135^{\circ}\text{C}$ ., da nach Merklein und Wöhler die Ellagsäure schon bei  $120^{\circ}$  ihr Krystallwasser bis auf ein Molecül abgiebt.

Es gaben 0,1113 g.

0,2120 g.  $\text{CO}_2 = 51,95\%$  C und 0,0291 g.  $\text{H}_2\text{O} = 2,905\%$  H.

Die Formel der bei  $120^{\circ}$  getrockneten Ellagsäure  $= \text{C}^{14}\text{H}^6\text{O}^6 + \text{H}_2\text{O}$  verlangt  $52,50\%$  C und  $2,5\%$  H.

b) Die von der Ellagsäure abfiltrirte Flüssigkeit wurde behufs Entfernung der Schwefelsäure mit Baryumcarbonat behandelt. Da die Menge des sich dabei bildenden Bodensatzes unverhältnissmässig gross erschien, beim Erwärmen jedoch sich verringerte, so filtrirte ich heiss. Beim Erkalten des Filtrates schied sich ein Niederschlag aus, welcher jedoch sogleich eine Secundärzersetzung, wahrscheinlich durch Oxydation, zu erleiden schien, da er sich anfangs bei gelindem Erwärmen wieder löste, nach kurzer Zeit jedoch selbst durch Kochen nicht mehr vollständig in Lösung zu bringen war.

Die Ausscheidung dieser Substanz dauerte auch nach dem Erkalten und Stehen über Eis noch geraume Zeit fort, so dass sie nicht als ein directes Spaltungsproduct der Gerbsäure angesehen werden kann, sondern als ein Oxydationsproduct eines solchen. Um sie weiter zu untersuchen, sammelte ich sie auf dem Filter, wusch sie mit wenig destillirtem Wasser und behandelte sie mit absolutem Alkohol. Es ging dabei nur ein Theil in Lösung, welcher nach dem Verdunsten des Alkohols als eine hellgelbe, amorphe Masse zurückblieb. Dieselbe stimmte in ihren Reactionen wesentlich mit dem Phlobaphen überein. Sie war unlöslich in Aether, kaltem Wasser, in verdünnter Salzsäure und in Schwefelsäure. In concentrirter Essigsäure und in Natronlauge war sie leicht löslich, beim Neutralisiren der ersteren Lösung mit Alkali und der zweiten mit Säure schied sie sich wieder ab. In concentrirter Gerbsäurelösung war sie löslich, konnte jedoch durch reichlichen Was-

serzusatz wieder gefällt werden. Die heiss bereitete wässrige Lösung fällte Leim, Bleiacetat und Kupferacetat. Von dem aus *Nymphaea direct* erhaltenen Phlobaphene unterschied sie sich hauptsächlich durch die Reaction gegen Eisenoxyduloxysalz, welches eine schön violette Färbung mit einem Stich in blau und nach kurzer Zeit einen dunkel blavioletten Niederschlag hervorbrachte.

Der in Alkohol unlösliche Theil muss als ein Oxydationsproduct jener Substanz angesehen werden. Er konnte weder durch heisses Wasser, noch durch gerbsäurehaltiges in Lösung gebracht werden. Essigsäure löste erst beim Erwärmen, concentrirte Schwefelsäure gab damit eine durch Wasser wieder zersetzbare Lösung. Natronlauge löste mit ziegelrother Farbe.

c) Was nun die zuerst von der Ellagsäure, dann vom Baryumsulfat und der phlobaphenartigen Substanz abfiltrirte Flüssigkeit anbetrifft, so konnte aus einer Probe derselben durch Ammoniak ein Niederschlag erhalten werden, welcher sich nach kurzer Zeit unter Eintritt grüner Farbe wieder löste. Natronlauge fällte gleichfalls, ohne sogleich wieder zu lösen. Ich wandte daher letztere zum Füllen an. Der entstandene Niederschlag hatte hellgelbe Farbe und ein verhältnissmässig grosses Volum. Er löste sich in heissem Wasser, so wie in verdünnten Säuren. Die heiss bereitete wässrige Lösung reducirte Silber; Eisenchlorid bewirkte in ihr eine schön violette Färbung und nach einiger Zeit einen dunkel-schwarzvioletten Niederschlag. Calciumchlorid, Blei- und Kupferacetat fällten. Leim blieb ohne Einwirkung. Die von diesem Niederschlage anfangs gelb ablaufende Flüssigkeit färbte sich schon nach einigen Minuten grün, Alkali stellte die frühere Färbung mit einer dunkleren Nuance für eine kurze Zeit wieder her. Sehr bald lief auch statt der gelben Flüssigkeit nur grün gefärbte ab, in welcher die frühere Färbung durch Alkali nicht mehr hervorgebracht werden konnte. Säuren führten sie in hellweinroth über. Beim Schütteln der grünen Flüssigkeit mit Aether nahm derselbe keine Färbung an, die rothe Farbe dagegen ging in geringem Grade in Aether über. Es hinterblieben nach dem Verdunsten des Aethers geringe Mengen einer hellrothen, schmierigen Masse, welche an der Luft, wahrscheinlich bei gleichzeitiger Aufnahme von Ammoniak, bald grün wurde.

Dass die grüne Färbung der auf dem Filter befindlichen Substanz durch Aufnahme von Sauerstoff entsteht, geht daraus hervor,

dass das beim Waschen angewandte Wasser fortdauernd gleichmässig tiefgrün abließ. Die Substanz auf dem Filter dagegen färbte sich gleichfalls binnen wenigen Minuten an der Oberfläche dunkler und als ich das Nachwaschen unterbrach und sie vom Filter nahm, zeigte sie von der Spitze desselben bis zur Oberfläche alle Farbenübergänge von schmutzig gelb bis dunkelgrün und grünblau.

Ich muss übrigens hier bemerken, dass auch die ursprüngliche durch Natronlauge gefällte Substanz nicht direct durch Spaltung der Gerbsäure hervorgegangen sein kann, sondern erst durch Oxydation eines Spaltungsproductes entstehen musste, denn als ich die Flüssigkeit gleich nach dem Zerschneiden der Glasröhre mit Alkali prüfte, bewirkte dasselbe keinen Niederschlag. Eine Bestätigung dieser Annahme glaubte ich darin zu finden, dass das Filtrat fortfuhr hellgefärbte Niederschläge abzuscheiden, welche sich auf dem Filter sogleich wieder grün färbten und sich beim Waschen mit Wasser wieder lösten. Es muss demnach, während ich das Füllen mit Alkali vornahm, noch etwas des ursprünglichen Spaltungsproductes in der Flüssigkeit vorhanden gewesen sein.

In den beschriebenen Eigenschaften zeigt diese Substanz viel Uebereinstimmendes mit der Grünsäure Runge und der Viridinsäure.<sup>1</sup> Runge bezeichnet eine zuerst aus *Scabiosa succisa*, später aus einer Reihe anderer Pflanzen erhaltene Substanz mit „grünige Säure“ und das sich bei Zusatz von Alkali an der Luft bildende Oxydationsproduct derselben mit „Grünsäure“. In gleicher Weise, wie ich bei der von mir isolirten Substanz, beobachtete er die Fällung durch Calciumchlorid, sowie den schnelleren Uebergang der gelben Farbe in die grüne bei Gegenwart von Ammoniak als bei derjenigen von Natron und das Verschwinden der grünen Farbe bei Säurezusatz. Die Grünsäure wird nach Runge aus wässriger Lösung durch Schwefelsäure oder Essigsäure in Gestalt braunrother Flocken abgeschieden, was ich bei meiner Substanz nicht habe wahrnehmen können.

Ich glaube ferner aus dem Umstande, dass das von dem Niederschlage ablaufende Waschwasser sehr bald neutral reagierend

---

1) Die Literatur über diese Körper ist in Gmelins Handbuch der Chemie angegeben. Arbeiten neueren Datums scheinen nicht geliefert worden zu sein.

abließ, schliessen zu können, dass entweder derselbe schon eine Verbindung einer Säure mit dem Alkali ist, oder dass die grüne Substanz eine solche repräsentirt.

Nach dem Trocknen des Niederschlages in Vacuo über Schwefelsäure hatte er eine dunkel-blaugrüne Farbe angenommen, leider jedoch zugleich eine weit gegangene Zersetzung erlitten, welche sich durch Unlöslichkeit in heissem Wasser, so wie in verdünnten Säuren zu erkennen gab.

d) Im weiteren Gange der Untersuchung der Spaltungsproducte schüttelte ich die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit mit Aether, verdunstete denselben, nahm den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf und schüttelte dieselbe abermals mit Aether. Nach dem Verdunsten des abgehobenen Aethers in einer Glasschale hinterblieben die charakteristischen Krystallformen der Gallussäure, welche sich ausserdem durch das Zutreffen aller ihr zukommenden Reactionen zu erkennen gab. Die Annahme, dass diese Säure als Verunreinigung in der Gerbsäure enthalten gewesen sei, muss hier ausgeschlossen werden, da ich mich von der Reinheit meines Präparates überzeugt habe, ausserdem die verhältnissmässig grosse Menge, in welcher sie hier erhalten wurde, einen solchen Gedanken nicht aufkommen lässt.

e) Nach dem Abheben des Aethers unterwarf ich die wässrige Flüssigkeit einer fractionirten Fällung mit Bleiacetat. Der erste Niederschlag war dunkel-grünblau gefärbt, die davon abfiltrirte Flüssigkeit reducirte die Fehling'sche Solution, nachdem jedoch aus ihr durch Bleiacetat das dadurch Fällbare entfernt war, that sie es nicht mehr. Es muss demnach noch die Abwesenheit eines die alkalische Kupferlösung reducirenden, Blei fällenden Körpers angenommen werden, möglicher Weise die Muttersubstanz einer der vorher beschriebenen Körper.

Ich habe also als Spaltungsproducte der Nymphaeagerbsäure gefunden:

1. Ellagsäure.
2. Eine Substanz, welche durch schnelle Sauerstoffaufnahme aus der Luft in einen phlobaphenartigen Körper übergeht.
3. Eine Substanz, welche durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft in 2 Phasen Körper liefert, die in ihren Eigenschaften mit der grünen Säure und der Grünsäure oder der Viridinsäure grosse Uebereinstimmung zeigen.

#### 4. Gallussäure.

Zucker habe ich weder unter den Spaltungsproducten dieser, noch einer anderen der von mir untersuchten Gerbsäuren nachweisen können.

Da eine derartig grosse Menge von Spaltungsproducten, wie sie oben angegeben sind, bisher noch bei keiner bekannten Gerbsäure beobachtet worden ist, so musste Zweifel an der einheitlichen chemischen Beschaffenheit des von mir untersuchten Körpers entstehen. Um mir darin einige Gewissheit zu verschaffen, löste ich 5 g. Gerbsäure in Wasser und unterwarf sie einer dreimaligen fractionirten Fällung mit neutralem Bleiacetat. Die Niederschläge wurden einzeln gesammelt, durch Schwefelwasserstoff zerlegt, die Filtrate vom Schwefelblei durch  $\text{CO}^2$  vom Ueberschusse des Schwefelwasserstoffs befreit, einzeln in Glasröhren gefüllt und nach Zusatz von Schwefelsäure bis zum Gehalte von 1,4 % und Zuschmelzen der Röhren im Wasserbade erhitzt. Aus allen 3 Flüssigkeiten hatte sich Ellagsäure ausgeschieden. In dem nun folgenden Gange der Untersuchung, welche in obiger Weise ausgeführt wurde, erhielt ich aus allen drei Flüssigkeiten genau dieselben Substanzen, wie es schien, in genau denselben Mengenverhältnissen, wie oben. Da die dabei erzielten Resultate mit den oben beschriebenen übereinstimmten, so will ich sie hier nicht weiter anführen.

Ausser in diesem Versuche glaube ich einen Beleg für die einheitliche Beschaffenheit der untersuchten Substanz in der sich aus der Formel ergebenden fast gleichen Zusammensetzung der Nymphaea- und Nuphargerbsäure erblicken zu müssen, da ausserdem auch letztere eine Reihe von Spaltungsproducten liefert, die sich denjenigen der ersteren theils gleich, theils sehr ähnlich verhalten. Wie weit aber müsste ein Zufall reichen, welcher zwei und mehr Körper in verschiedenen Pflanzengattungen und Pflanzentheilen in genau gleichen Mengenverhältnissen zu einander entstehen lässt? Die Resultate der quantitativen Analysen haben kein einziges derartiges Resultat aufzuweisen.

#### Unlösliche Nymphaeagerbsäure.

a) 5 g. unlöslicher Nymphaeagerbsäure wurden in heissem Wasser gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure bis zum Gehalte von 1,4 % versetzt, in eine Glasröhre gethan und 14 Stunden im Wasserbade erhitzt. Es hatte sich dabei eine braune, zusammenhän-

gende Masse ausgeschieden, von welcher die Flüssigkeit klar abgossen wurde. Um sie von der möglicher Weise noch vorhandenen ursprünglichen Substanz zu befreien, behandelte ich sie zuerst mit verdünnter Essigsäure, dann aber mit absolutem Alkohol, worin sie sich theilweise löste.

Der in Alkohol unlösliche Theil bestand aus mikroskopisch kleinen Krystallen, welche sich durch Reactionen als Ellagsäure zu erkennen gaben. Von der aus der löslichen Gerbsäure dargestellten gleichen Säure unterschied sie sich nur durch etwas dunklere Farbe, was nicht befremden kann, wenn man in Betracht zieht, dass die Ellagsäure grosse Neigung hat Farbstoffe aufzunehmen, der mit ihr zusammen ausgeschiedene braune Theil jedoch einen solchen repräsentirt.

b) Der bei der Behandlung mit Alkohol in Lösung gegangene Theil stimmte in allen seinen Reactionen mit der in b aus der eigentlichen Gerbsäure erhaltenen, dort durch Oxydation eines Spaltungsproductes entstandenen phlobaphenartigen Substanz überein. Er war unlöslich in absolutem Aether, Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure, löslich in einer concentrirten Gerbsäurelösung und concentrirter Essigsäure. Die heiss bereitete wässrige Lösung fällte Leim, Bleiacetat, Kupferacetat, Eisenoxyduloxysalz violett.

Es ist wahrscheinlich, dass diese aus den beiden Gerbsäuren enthaltenen Substanzen mit einander identisch sind, ihre verschiedene Entstehungsweisen dagegen erklären sich auf Grund der für ihre Muttersubstanzen gefundenen Formeln auf die einfachste Weise. Während die unlösliche Gerbsäure als sauerstoffreichere Substanz diesen Körper sogleich bilden konnte, vermochte die lösliche Gerbsäure nur das Vorproduct derselben und erst durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft die Substanz selbst zu bilden.

c) Was nun die in der Glasröhre befindliche Flüssigkeit anbelangt, so schied auch diese nach dem Behandeln mit  $\text{BaCO}_3$  und heissem Filtriren beim Erkalten einen Niederschlag ab, welcher sich jedoch von dem in gleicher Weise aus der löslichen Gerbsäure erhaltenen dadurch unterschied, dass er in verdünnter Gerbsäurelösung, sowie in Essigsäure leicht löslich war. Durch diese Eigenschaft entfernt er sich von den Phlobaphenen und sellt sich der ihn abgeschiedenen Muttersubstanz nahe. In den übrigen Reactionen verhielt er sich der auf dieselbe Weise aus der Nymphaeagerb-

säure erhaltenen Substanz vollständig gleich, namentlich auch in der schön violetten Färbung, welche Eisenchlorid in seiner Solution bewirkte.

d) Die von dem Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit unterschied sich in keiner Weise von derjenigen, welche von dem in gleicher Weise entstandenen Niederschlage nach Abfiltriren von demselben aus der Nymphaeagerbsäure erhalten wurde. Auch hier konnte durch Fällern mit Alkali der gleiche sich schnell oxydirende Körper erhalten werden, ferner durch Schütteln mit Aether Gallussäure in diesen übergeführt und eine durch Bleiacetat fällbare, die alkalische Kupferlösung reducirende Substanz wahrgenommen werden. Da der Gang der Untersuchung derselbe, die Resultate genau gleiche waren, so glaube ich auf nähere Beschreibung verzichten zu können.

Als Spaltungsproducte der unlöslichen Nymphaeagerbsäure habe ich demnach nachweisen können:

1. Ellagsäure.
2. Eine phlobaphenartige Substanz.
3. Einen Körper, welcher durch Sauerstoffaufnahme aus der Luft schnell in eine der ursprünglichen ähnliche Substanz übergeht.
4. Einen Körper, welcher durch schnelle Sauerstoffaufnahme aus der Luft in eine der grünen Säure ähnliche Substanz übergeht.
5. Gallussäure.

Nymphaeaphlobaphen und Tannonymphaein.

Das Nymphaeaphlobaphen verhält sich bei der Spaltung durch verdünnte Säuren der unlöslichen Gerbsäure vollkommen gleich.

Das Tannonymphaein schied beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure im zugeschmolzenen Glasrohre nur Ellagsäure ab. In der davon abfiltrirten Flüssigkeit entstand bei Einfluss der Luft, wahrscheinlich durch Oxydation eines Zwischenproductes, ein zusammenballender Niederschlag, welcher sich in keiner seiner Reactionen von dem aus der unlöslichen Gerbsäure abgespaltenen Phlobaphene unterschied. Auch hier muss die erst durch den Sauerstoff der Luft bewirkte Abscheidung dieses Körpers, ebenso wie bei der eigentlichen Gerbsäure mit dem niederen Sauerstoffgehalt der Muttersubstanz in Zusammenhang gebracht werden. Merkwürdiger Weise habe ich bei gleicher Behandlung diesen Körper aus der Gerbsäure nur nach Entfernung der Schwefelsäure

mit  $\text{BaCO}_3$  erhalten, während es aus dem Tannonymphaein sogleich nach dem Oeffnen der Röhre durch Einfluss der Luft sich abschied, die unlösliche Gerbsäure und das Phlobaphen dagegen ihn direct abspalteten.

Bei weiterer Untersuchung der Spaltungsproducte erhielt ich genau dieselben Resultate wie bei der unlöslichen Gerbsäure. In gleicher Weise entstand nach der Behandlung mit  $\text{BaCO}_3$  durch den Einfluss der Luft ein in seinen Eigenschaften der unlöslichen Gerbsäure ähnlicher Körper, konnte ferner Gallussäure und der viridinsäureartige Körper wahrgenommen werden.

#### Nuphargerbsäure.

a) 5 g. der aus den Samen des Nuphar luteum dargestellten Gerbsäure wurden in 1,4procentige Schwefelsäure gelöst und in einer bis auf das kleinste Luftvolum zugeschmolzenen Glasröhre 10 Stunden im Wasserbade bei  $100^\circ \text{C}$ . erhitzt. Es schied sich dabei allmählich ein rothbraunes Pulver ab, welches theils lose in der Flüssigkeit schwamm, theils sich fest an den Wandungen der Röhre angesetzt hatte. Nach dem Zerschneiden derselben wurde es auf ein Filter gebracht und mit Wasser gewaschen. Es bestand aus deutlich unter dem Mikroskope erkennbaren Krystallen, die an Grösse diejenigen der aus Nymphaeagerbsäure erhaltenen Ellagsäure bei weitem überragten. Sie lösten sich nicht in Alkohol und verdünnten Säuren. Aus der durch concentrirte Schwefelsäure hervorgebrachten Lösung konnten sie durch Wasser wieder gefällt werden. Natronlauge färbte sich damit gelbbraun, ohne indessen merkliches zu lösen. Die Substanz nahm bei Behandlung damit zuerst gelbe, dann gelblich-grüne Farbe an. Eisenchlorid färbte sich damit erst nach Verlauf einiger Stunden hellgrün, binnen 24 Stunden allmählich dunkelgrün bis grünblau.

Mit dem mir nach Ermittlung dieser Reactionen gebliebenen Reste der Substanz nahm ich eine Elementaranalyse vor.

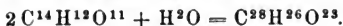
Es gaben 0,0628 g.

0,1070 g.  $\text{CO}_2 = 46,47\% \text{ C}$  und 0,0224 g.  $\text{H}_2\text{O} = 3,96\% \text{ H}$ .

Dieses Resultat würde auf die Formel  $\text{C}^{28}\text{H}^{26}\text{O}^{23}$  führen, welche 46,03% C und 3,56% H verlangt. Dieselbe würde auf einfache Relationen dieses Körpers zur Ellagsäure schliessen lassen,



denn sie enthält, wie aus folgendem Schema ersichtlich  $\frac{1}{2}$  H<sup>2</sup>O mehr als diese Säure im lufttrockenen Zustand:



Um so mehr muss ich es bedauern, dass mir augenblicklich nicht mehr Material zur Verfügung stand, um eine eingehendere Untersuchung namentlich mit der bei höherer Temperatur getrockneten Substanz vornehmen zu können. Es müsste bei einer solchen vor der Hand darauf ankommen nachzuweisen, wie viel Krystallwasser in der lufttrockenen Substanz enthalten sei und ob sie nicht in derselben Beziehung zur Ellagsäure steht, wie die sie abspaltende Nuphargerbsäure zur Nymphaeagerbsäure. Sie würde darnach vielleicht ein Anhydrit derselben repräsentiren, welches mit 8 Moleculen Krystallwasser krystallisirt. Jedenfalls legt ihr Verhalten gegen Natronlauge und Eisenchlorid eine solche Vermuthung nahe. Es müssten in diesem Falle erst die beiden zusammenhängenden Moleculé von einander gespalten werden, um gegen die genannten Agentien in beschriebener Weise einwirken zu können.

Es scheint übrigens, dass das Auftreten dieser Substanz nicht Bedingung bei Spaltung der Gerbsäure ist, da sie nur in geringer Menge und erst nach längerem Erhitzen ausgeschieden wurde. Beim Kochen desselben Gerbsäurepräparates mit verdünnter Salzsäure konnte ihre Bildung noch nicht beobachtet werden, als der durch Ammoniakzusatz entstehende Niederschlag schon von der vollständigen Zersetzung zeugte. Es bleibt jedoch noch die Möglichkeit zu berücksichtigen, dass sie durch eine der anderen Spaltungsproducte in Lösung gehalten wurde.

b) Die aus der Röhre herausgenommene Flüssigkeit gab, nachdem ich sie durch Baryumcarbonat von der Schwefelsäure befreit hatte, mit Alkohol einen Niederschlag, welcher jedoch, wie es schien, schnell eine Veränderung durch Sauerstoffaufnahme erfuhr, da er sich nach dem Waschen mit Alkohol nicht mehr vollständig in Wasser löste. Die damit bewirkte Lösung gab mit Leim und Eisen Niederschläge, der letztere war blauschwarz. Sie fällte Silber, wie es schien, unter theilweiser Reduction. Nach längerem Stehen schieden sich aus ihr gellgelb gefärbte Flocken aus.

Den durch Wasser nicht wieder in Lösung zu bringenden Theil habe ich nicht näher untersucht. Er war selbst in Natron-

lauge nur zum Theil löslich, musste daher aus 2 oder mehr durch verschiedene Grade der Oxydation entstandene Producte eines Spaltungsprocesses der Gerbsäure bestehen.

c) Die von dem durch Alkohol hervorgebrachten Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit befreite ich durch Abdunstenlassen vom Alkohol und schüttelte sie darauf mit Aether. Nach dem Abheben desselben und Verdunsten in einer Glasschale hatten sich an den Wänden derselben etwa 3 mm. lange Krystallnadeln angesetzt, welche nur in der Mitte des Bodens mit derberen, säulenförmigen Krystallen bedeckt waren. Ueber letztere hatte sich noch eine Leim fällende, amorphe Substanz, wahrscheinlich unzersetzte Gerbsäure gelagert. Nachdem ich dieselbe durch Waschen mit wenig kaltem Wasser entfernt hatte, versuchte ich in der rückständigen Krystallmasse durch verschiedene Lösungsmittel die Trennung der beiden, durch ihre Form sich unterscheidenden Körper zu bewerkstelligen, erhielt jedoch keine befriedigenden Resultate. In den Reactionen stimmte diese Substanz vollständig mit der Gallussäure überein, während alle Versuche, auf diese Weise noch einen anderen Körper nachzuweisen, erfolglos blieben. Ich will hier noch bemerken, dass auch Löwe<sup>1</sup> bei der Untersuchung der Galusgerbsäure eine in Säulen krystallisirende Gallussäure erhielt, für welche er eine leichtere Löslichkeit in Wasser beobachtete. Nach der Art der Abscheidung hier wäre demnach noch eine leichtere Löslichkeit in Aether zu verzeichnen.

d) In der vom Aether getrennten Flüssigkeit wurde beim Versetzen mit Ammoniak ein fast citronengelber Niederschlag erhalten, welcher seiner ausserordentlichen Voluminösität wegen der ganzen Flüssigkeit eine breiartige Consistenz gab. Er färbte sich schon innerhalb einiger Secunden grün bis grünblau. In seinen Reactionen zeigte er mit der aus Nymphaea in gleicher Weise erhaltenen Substanz keinerlei Unterschiede, so dass er für identisch mit derselben gehalten werden muss.

e) Im weiteren Gange der Untersuchung konnte ich in gleicher Weise wie in der Nymphaeagerbsäure noch die Anwesenheit eines die alkalische Kupferlösung reducirenden, Bleiacetat fällenden Körpers wahrnehmen. . . .

---

1) A. a. O.

Als Spaltungsproducte der Nuphargerbsäure sind hier gefunden:

1. Eine der Ellagsäure nahe stehende Substanz.
2. Ein durch Alkohol fällbarer, Leim fällender Körper.
3. Gallussäure.
4. Eine Substanz, welche durch Sauerstoffaufnahme in einen der grünen Säure ähnlichen Körper übergeht.

#### Nupharphlobaphen.

Die Untersuchung der Spaltungsproducte des Nupharphlobaphens wurde in derselben Weise, wie bei der Gerbsäure vorgenommen. Ich habe dabei genau dieselben Körper isolirt, ausserdem jedoch noch eine Substanz erhalten, die jene nicht lieferte. Sie schied sich gleich nach dem Oeffnen der Röhre, wahrscheinlich durch den Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs auf ein Spaltungsproduct, aus und unterschied sich in keiner Weise von dem aus der Nymphaeagerbsäure und den ihr verwandten Substanzen abgeschiedenen phlobaphenartigen Körper.

In gleicher Weise wie aus der Nuphargerbsäure erhielt ich auch aus dem Phlobaphene die der Ellagsäure ähnliche, ferner die durch Alkohol fällbare Substanz, Gallussäure und die viridinsäureartige Substanz.

#### Rückblick.

Wenn es mir gestattet ist, aus zwei untersuchten Pflanzen Schlüsse auf die ganze Familie zu ziehen, so möchte ich in erster Linie die Gerbsäuren, dann die Alkaloide und bei Berücksichtigung der quantitativen Verhältnisse noch die Stärke als Körper hervorheben, welche den Nymphaeaceen einen ausgeprägten chemischen Charakter verleihen.

Dass die beiden aus den verschiedenen Pflanzen dargestellten Alkaloide nicht identisch mit einander sind, ist zweifellos, dass sie aber in naher Beziehung zu einander stehen, kann wohl angenommen werden. Dass Gleiches auch für die Gerbsäuren gilt, glaube ich in genügender Weise dargethan zu haben. Es bestätigt sich hierin die von Dragendorff in seinem Aufsätze „über die Beziehungen zwischen chemischen Bestandtheilen und botanischen Eigenthümlichkeiten der Pflanzen“<sup>1</sup> ausgesprochene Ansicht, „dass es

---

1) A. a. O.

nicht immer ein und dasselbe chemische Individuum ist, welches den Wegweiser für die botanische Verwandtschaft abgiebt, sondern ein und dieselbe Atomgruppe, die in besonders charakteristischen Bestandtheilen einzelner Pflanzen vorkommt.“

Neben den Gerbsäuren verdienen die ihnen verwandten Substanzen Beachtung, da die gleichen Spaltungsproducte von der innigen chemischen Verwandtschaft zu einander zeugen und die kleinen Verschiedenheiten darin sich leicht auf den grösseren oder geringeren Sauerstoffgehalt der Muttersubstanzen zurückführen lassen. Ein Körper mit den Eigenschaften der unlöslichen Gerbsäure ist vorher nur von Löwe aus der Eichenrinde dargestellt, da jedoch die Mittel, welche die Trennung eines solchen Körpers von den Phlobaphenen und Gerbsäuren bewerkstelligen, früher nicht angewandt wurden, so ist es wahrscheinlich, dass sie sich der Untersuchung oft entzogen haben und ihre Verbreitung im Pflanzenreiche eine weitere ist. Demnach wäre eine Gruppenbezeichnung für diese Körper vielleicht geboten. Durch ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften, so wie durch die Zusammensetzung erhalten sie eine Stellung zwischen den Gerbsäuren und Phlobaphenen, denn die unlösliche Eichengerbsäure ist ein Anhydrit der eigentlichen Gerbsäure, die unlösliche Nymphaeagerbsäure ein Hydrat des Phlobaphens und es unterliegt kaum einem Zweifel, dass der Bildung eines Phlobaphens aus der Gerbsäure, wenigstens in den vorliegenden Fällen, diejenige einer unlöslichen Gerbsäure vorangeht.

Die Gerbsäuren der Nymphaeaceen stellen sich allen anderen bis jetzt bekannten fern, da sie eine Reihe von Spaltungsproducten liefern, von denen jedes zwar auch aus den anderen bekannten Gerbsäuren erhalten worden ist, jedoch als solches allein und die Gruppe angehend, welcher die betreffende Muttersubstanz zuzuzählen ist.

Obgleich ich Zucker nie unter den Spaltungsproducten der Gerbsäuren der Nymphaeaceen habe wahrnehmen können, glaubte ich dennoch ihre glycosidische Natur nicht ohne weiteres in Abrede stellen zu dürfen, da bei den meisten Untersuchungen über diesen Gegenstand mit den bekannten Gerbsäuren die Abnahme des Zuckers bis zum Verschwinden durch fortgesetzte Reinigung erzielt werden konnte und es nicht undenkbar ist, dass durch die dabei angewandten Mittel die Abspaltung des Zuckers aus dem Molecül

statt findet. Es ist immerhin unwahrscheinlich, dass Strecker zu seiner Untersuchung eine Galläpfelgerbsäure unter Händen hatte, der 30 % Zucker als Verunreinigung anhafteten. Rochleder und Kavalier konnten den Zuckergehalt derselben Gerbsäuren durch fortgesetzte Reinigung bis auf einen geringen Rest herunterdrücken und Löwe ihn ganz zum Verschwinden bringen. Was für die Gallusgerbsäure im speciellen, gilt im allgemeinen auch für die meisten übrigen Gerbsäuren. Kurz hintereinander veröffentlichten Böttinger<sup>1</sup> und Löwe ihre Arbeiten über Eichengerbsäure, in welcher ersterer krystallisirenden Zucker aus ihr erhalten haben will, während letzterer ihre glycosidische Natur ganz in Abrede stellt.

Um in dieser Beziehung über die Gerbsäuren der Nymphaeaceen ein sicheres Urtheil zu erlangen, stellte ich einen Versuch an, welcher dahin ging, in den Samen des Nuphar luteum, welche keinen Zucker enthalten, einen solchen nach Spaltung der Gerbsäure nachzuweisen. Es wurde deshalb ein aus völlig reifen Samen dargestellter wässriger Auszug durch Alkohol von Schleim befreit und nach Abdunstenlassen des Alkohols so lange mit Salzsäure gekocht, bis in einer Probe der Flüssigkeit ein durch Ammoniak eintretender Niederschlag die Zersetzung der Gerbsäure anzeigte. Nun wurden durch Bleiacetat die bekannten Spaltungsproducte entfernt, die Flüssigkeit auf gewöhnlichem Wege vom Blei befreit, neutralisirt und mit Fehling'scher Lösung geprüft. Da durch dieselbe keine Glycose nachweisbar war, glaube ich auf die nichtglycosidische Natur dieser Gerbsäure mit Sicherheit schliessen zu dürfen.

Bei dem Versuche sich ein Bild über die chemische Constitution der Gerbsäuren der Nymphaeaceen zu verschaffen, kommt man zu der Annahme eines sehr complicirt zusammengesetzten Moleculs, wie es uns beispielsweise in manchen Flechtenstoffen „der Erythrinsäure etc.“ vorliegt.

Betrachtet man die Spaltungsproducte der Nymphaeagerbsäure näher, so findet man in zweien derselben „der Ellagsäure und Gallussäure“ ausgesprochene Säuren, während die beiden anderen „die Muttersubstanz des phlobaphenartigen und des viridinsäureartigen Körpers“ eher den Eindruck von Alkoholen oder doch Phenolen machen, da im allgemeinen die organischen Säuren

---

1) Berichte der deutsch. chemischen Gesellschaft 1881. p. 1598.

eine derartige Oxydationsfähigkeit nicht zeigen, ausserdem die Oxydation deutlich in 2 Phasen verläuft, deren Endproducte Säuren, deren Zwischenproducte daher wahrscheinlich Aldehyde sind. Es liegt nun die Annahme nahe, dass die beiden Säuren in der Weise der Anhydrite mit einander verkettet sind und dass ferner jede derselben ein Wasserstoff, oder eine derselben zwei Wasserstoff durch ein Alkoholradical substituirt hat, welches durch Einfluss des Wassers und der Schwefelsäure bei erhöhter Temperatur abgespalten wird.

Eine solche Annahme erklärt ferner den Umstand, dass die Zersetzung der Gerbsäure in der Essigätherlösung in nicht bemerkbarer Weise, in wässriger Lösung dagegen sehr schnell vor sich geht. Die Radicale bedürfen eben des Wassers, um sich von einander loszulösen und in einem Falle in die betreffenden Säuren, im anderen Falle in die Alkohole überzugehen.

Es liegt mir ferne, hierbei etwas Anderes als eine der vielen Hypothesen ausführen zu wollen, die über diesen Gegenstand aufzustellen sind, man hat es hier zum Theil mit Körpern zu thun, die wegen ihrer grossen Begier, Sauerstoff aufzunehmen, über ihre Constitution wohl kaum jemals etwas anderes als Hypothesen zulassen werden.

---

## B. Monatsbericht.

---

**Cannabinum tannicum.** — Das gerbsaure Cannabin, von E. Merck in Darmstadt bereitet, stellt ein gelblich braunes, in Wasser und Aether gar nicht, in Weingeist kaum lösliches Pulver dar von nicht unangenehmem Geruch und von bitterlichem tanninartigem Geschmack. Unter dem Mikroskop bei 300facher Vergrösserung erscheint es in Form von bräunlichen amorphen, mit spitzen Ecken versehenen Plättchen.

Dr. Fronmüller hat das gerbsaure Cannabin vielfach in seiner ärztlichen Praxis an Stelle des Extr. Cannabis ind. angewendet und erklärt dasselbe für ein ganz hervorragendes Hypnoticum, „welches, Kraft und Milde parend, gefahrlos in der Anwendung die Secretionen nicht störend, bei richtig individualisirender Dosirung (von 0,1 bis 1,0 g. je nach dem Grade der

Schlaflosigkeit, der Individualität und der Nothwendigkeit einer Steigerung) keine Intoxicationerscheinungen veranlassend, die Bestimmung in sich trägt, dem Morphium eine vielfache Concurrenz zu machen.“ (*Allg. med. C.-Zeitg.* 1882. No. 65.) G. H.

***Gossypium barbadense***, ein milchtreibendes Mittel. Anderson erfuhr auf Jamaika, dass die Weiber, wenn sie stillen, einen Aufguss „*tí de hojas de algodón*“ trinken, um die Milchquantität zu vermehren, und stellte darauf hin selbst Versuche an, die ihn von den milchtreibenden Eigenschaften dieses Aufgusses, der aus den Blättern eines Strauches, *Gossypium barbadense*, gemacht wird, überzeugten. Die Dosis ist 6 — 8 Blätter zur Tasse und nach der Wirkung, die man erzielt, giebt man 4 Tassen oder mehr in 24 Stunden. Der Geschmack des Thees ist nicht unangenehm, man kann auch wie bei schwarzem Thee, Milch und Zucker dazu nehmen. (*Allg. med. C.-Zeitg.* 1882. No. 66.)

G. H.

**Prüfung des *Oleum Thymi* auf Thymolgehalt auf optischem Wege.** — Man breitet nach Hager auf einem Objectglase einen halben Tropfen des zu untersuchenden Thymianöles mittelst eines kleinen Korkes in sehr dünner Lage aus, den Kork von der Mitte des Fleckes abhebend, so dass eine Fläche von 4 bis 5 qcm. davon bedeckt ist. Im Verlaufe von 3 bis 4 Minuten bilden sich im Mittelfelde der Fläche (wo der Kork abgehoben ist) mit blossem Auge erkennbare, dicht aneinander lagernde Thymolkörperchen, während der das Mittelfeld umgebende Theil bis zum etwas erhabenen Rande der öligen Fläche klar und frei von jenen Körperchen erscheint. Einige Minuten später treten diese, aber in geringerer Zahl oder weniger dicht an einander gelagert, auch in diesem Theile auf. Unter dem Mikroskop alsdann bei 50- bis 100facher Vergrößerung betrachtet, erscheinen die Körperchen, tiefe Schatten werfend, amorph, aber nach 1 bis 2 Stunden lässt sich ihre krystallinische Structur mikroskopisch leicht erkennen. Das Thymianöl ist gut, wenn die Körperchen im Mittelfelde mit nacktem Auge betrachtet, dicht neben einander oder an einander gelagert erscheinen. Bei 100facher Vergrößerung liegen sie in Entfernungen von  $\frac{1}{2}$  bis 1 cm. von einander, sind von verschiedener Grösse und hier und da mehrere auf einander geschichtet. (*Pharm. Centralh.*, 1882. No. 27.)

G. H.

**Verfälschtes Methylenchlorid.** — Das Methylenchlorid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wurde bis noch vor Kurzem, besonders von einigen englischen Aerzten, als ein dem Chloroform weit vorzuziehendes Anästheticum gerühmt. C. Trab hatte Gelegenheit, ein direct aus England bezogenes Methylenchlorid zu untersuchen, und fand,

dass dasselbe nichts anderes war, als Chloroform, welches durch Zusatz von Alkohol auf ein dem wahren Methylenchlorid nahekommendes specifisches Gewicht (1,326) gebracht worden war. (*Pharm. Centralh.*, 1882. No. 35.) G. H.

**Ueber die Ursache der sauren Reaction mancher Papiersorten.** — Feichtinger machte bei Untersuchung verschiedener Sorten Schreib- und Druckpapier auf Beimischung von Holzschliff, erdigen Füllstoffen u. dergl. die Beobachtung, dass alle Papiersorten mit Harzleimung mehr oder weniger stark sauer reagirten, während bei keinem Papiere mit thierischer Leimung diese Eigenschaft nachgewiesen werden konnte. Ob ein Papier sauer reagirt, lässt sich ganz einfach dadurch ermitteln, dass man befeuchtetes blaues Lackmuspapier zwischen das zu untersuchende zusammengefaltete Papier einlegt; die Rothfärbung tritt in kurzer Zeit oder bei schwach sauer reagirenden Papieren in  $\frac{1}{2}$  bis 1 Tag ein. Die saure Reaction rührt von einem Gehalte an freier Schwefelsäure her. Man bestimmt diese durch Extraction mit 90proc. Weingeist in der Kälte und Verdampfen des filtrirten Weingeistes im Wasserbade. Ein wässriger Auszug genügt nicht, weil das Harz die Diffusion im Papiere behindert.

Der harzige klebrige Rückstand reagirt in allen Fällen sauer. Je ein Bogen von drei verschiedenen Sorten stark sauer reagirenden Schreibpapiers ergab 0,006, 0,004, 0,0045 schwefelsauren Baryt, entsprechend 0,0025, 0,0016, 0,0018 g. Schwefelsäure. Dieselbe kann herrühren von der Behandlung des Papierzeuges nach der Chlorbleiche mit unterschwefligsaurem Natron — Antichlor —, wobei sich freie Schwefelsäure bildet, oder, wie es dem Verf. wahrscheinlicher erscheint, von der Verwendung des Alauns oder der schwefelsauren Thonerde beim Leimen, indem das Thonerdesalz durch die Pflanzenfaser in Folge von Flächenanziehung zersetzt wird, ähnlich wie in der Färberei, so dass basisches Salz von der Pflanzenfaser abgeschieden und daneben freie Säure gebildet wird.

Die freie Schwefelsäure beeinträchtigt die Haltbarkeit des Papiers bedeutend, indem sie es brüchig macht; sie kann auch in anderer Beziehung von Nachtheil sein, indem dadurch (namentlich in feuchten Lokalen) die Schwärze der mit Tinte gemachten Schrift allmählich zerstört wird. (*Dingler's Journal*. Band 245, Heft 4.) G. H.

**Zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Fette** verfährt Kratzshmer (*Zeitschr. f. anal. Chemie* XXI. 3.) folgendermaassen: In ein enges, nahezu capillares, unten zugeschmolzenes Glasröhrchen wird die auf ihren Schmelzpunkt zu prüfende Substanz in



geeigneter Weise eingebracht, nachdem sie darin erstarrt ist, ein Quecksilbertröpfchen aufgesetzt und hierauf auch das andere Ende des Röhrchens zugeschmolzen. In dem Augenblick, in welchem das starre Säulchen in der Röhre flüssig wird, sinkt der Quecksilbertropfen. An einem dicht neben dem Röhrchen angebrachten Thermometer wird die Temperatur, bei welcher die Verflüssigung eintrat, abgelesen. Der Versuch kann in dieser Art mit ein und derselben Probe beliebig oft wiederholt werden.

E. Geissler (Pharm. Centralh. 1882. No. 35) bemerkt hierzu, dass mit dieser und ähnlichen Methoden der Schmelzpunktbestimmung der Schmelzpunkt der Fette immer um eine Kleinigkeit zu niedrig gefunden wird, weil die Substanzen, und dies ist besonders bei festeren Fetten der Fall, erst weich werden, ehe sie zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen, und sonach der Quecksilbertropfen zu früh zum Sinken kommen wird.

G. H.

### Ueber die Ruffle'sche Stickstoffbestimmungsmethode.

Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in salpeterhaltigen Gemischen hatte Ruffle empfohlen, sich zwei Gemische zu bereiten,

- A) bestehend aus entwässertem unterschwefligsaurem Natron und Natronkalk zu gleichen Theilen,
- B) bestehend aus gleichen Theilen Holzkohle und Schwefel und dann die Verbrennungsröhre in folgender Art zu füllen:
  - 1) Gemisch A;
  - 2) Substanz mit etwa gleichem Gewicht von B, vertheilt in A;
  - 3) Gemisch A; und
  - 4) Natronkalk.

G. Fassbender hat nach diesen Angaben eine Anzahl Analysen von Kalisalpeter, von salpeterfreiem Rohguano und von Gemischen aus letzterem und Salpeter mit bekanntem Stickstoffgehalte ausgeführt und stellt die Resultate dieser Analysen kurz zusammen in folgenden Sätzen:

In einem salpeterhaltigen Peruguano werden, nach der Ruffle'schen Methode untersucht, grössere Mengen Stickstoff gefunden, als nach den bisherigen Verfahren.

Nach der Ruffle'schen Methode findet man jedoch nur einen Theil des Salpeterstickstoffs und stimmen mit demselben Guano ausgeführte Analysen unter einander nicht überein.

Je höher der Gehalt an Salpeter, desto weniger Gesamtstickstoff erzielt die nach dem bisherigen Verfahren ausgeführte Analyse. Dieser Verlust ersteckt sich bei Gegenwart von Salpeter auch auf den gleichzeitig vorhandenen Ammoniak- resp. organischen Stickstoff.

Die Ruffle'sche Methode ist demnach im Allgemeinen mangelhaft, aber bei Untersuchungen von salpeterhaltigem Rohguano der

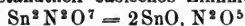
bisherigen Bestimmungsmethode vorzuziehen. (*Repert. d. anal. Chemie*, 1882. No. 15.) G. H.

**Atomgewicht des Kohlenstoffs.** — H. E. Roscoe hat durch Verbrennen von Diamanten das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu 11,97 gefunden, wenn Wasserstoff = 1, oder zu 12,002, wenn Sauerstoff = 16 gesetzt wird. (*Durch Dingler's Journal*. Band 245, Heft 5.) G. H.

**Verwendung des Aethylens zur Erzeugung sehr niedriger Temperaturen.** — Das verflüssigte Aethylen erzeugt nach L. Cailletet die grösste bis jetzt erreichte Kälte und hat dabei die gute Eigenschaft, flüssig zu bleiben und nicht, wie Kohlensäure und Stickoxydul, fest zu werden. Das Aethylen wird bei + 10° C. unter einem Druck von 60 Atmosphären flüssig. Die bei dessen rascher Verdunstung eintretende Temperaturerniedrigung wurde mit einem Schwefelkohlenstoff-Thermometer annähernd zu — 105° C. bestimmt; die entsprechende Temperaturerniedrigung beträgt bei flüssiger Kohlensäure (bei 0° C. und 36 Atmosphären Druck flüssig) — 79° C. und bei flüssigem Stickoxydul (bei 0° C. und 50 Atmosphären Druck flüssig) — 88° C. (*Durch Dingler's Journal*. Bd. 245. Heft 6.) G. H.

**Salpetersaures Zinn.** — Bei dem Mischen und Verdichten des angefeuchteten Pulversatzes in den Läuferwerken treten bekanntlich oft Entzündungen ein. Kurz nacheinander erfolgte Entflammungen des Satzes auf den Läuferwerken der Kgl. Pulverfabrik in Spandau veranlassten eine eingehende Revision, und diese führte zu der Wahrnehmung, dass das mit dem feuchten Pulversatze in Berührung kommende Zinnbleiloth der an den Walzen angebrachten bronzenen Abstreicher sehr stark angegriffen, zum Theil sogar verschwunden war und dass die in den Fugen vorhandene Masse beim Herausschaben mit einem Meissel funkensprühend sich entzündete.

Von Prof. R. Weber angestellte Versuche führten zu dem Resultate, dass die aus dem Zinnlothe und dem feuchten Pulversatze sich bildende gefährvolle Substanz ein Gemisch ist, welches als wesentlichen Bestandtheil basisches Zinnnitrat



enthält. Die Bildung dieser Zinnverbindung lässt sich leicht beobachten, wenn man eine nicht zu concentrirte Kupfernitratlösung auf ein Stanniolblatt streicht, welches über eine Glasplatte gebreitet ist. Das Zinn verliert bald seinen Glanz und bedeckt sich mit einer grauen Schicht. Diese an der Luft leicht austrocknende Masse brennt funkensprühend ab und explodirt beim plötzlichen Erhitzen, sowie durch Schlag.

Die Bildung des Zinnnitrats an den Walzen erklärt sich nach Weber folgendermaassen: Zuerst ist durch die Einwirkung des Schwefels auf das Kupfer, was der Augenschein bekundet, Schwefelkupfer entstanden, durch dessen erfahrungsmässig leicht erfolgende Oxydation Kupfersulfat sich gebildet und dieses unter Vermittelung der Feuchtigkeit mit dem Salpeter sich zu Nitrat umgesetzt hat. Die langsam entstehenden, immerhin geringen Mengen des salpetersauren Kupfers sind mit dem Zinn in Berührung gekommen und haben Anlass zur Bildung des basischen, in trockenem Zustande haltbaren Zinnnitrats gegeben.

Diesen Vorgängen zufolge können Gefährzustände bei der Pulverfabrikation dadurch entstehen, dass feuchter Pulversatz mit Zinnloth in Berührung kommt, welches an kupfernen oder bronzenen Apparat- oder Maschinentheilen haftet. Es ist daher dringend anzurathen, solches Loth an diesen Stellen zu vermeiden und statt dessen solche Theile durch Vernietung oder Verschraubung zu verbinden. (*Journ. pract. Chem.* 26, 121.) C. J.

**Reinen Traubenzucker** stellt man nach Prof. W. Müller am besten nach folgender Vorschrift dar.

In einer Mischung von 600 C.C. 80 % Alkohols und 30 bis 40 C.C. rauchender Salzsäure wird bei gewöhnlicher Temperatur unter wiederholtem Schütteln im Laufe von 3—4 Wochen so viel fein pulverisirter Rohrzucker aufgelöst, wie aufgenommen werden kann. Die Lösung wird durch ein mit Alkohol angefeuchtetes Filter filtrirt; dann nach Verlauf von 1—2 Tagen an einem kühlen Orte stehen gelassen, und die Ausscheidung erfolgt im wesentlichen nach Verlauf von 4—6 Wochen. Wenn die Krystallmasse nicht mehr zunimmt, wird die Flüssigkeit abgossen; es wird nur Alkohol von 90 % zugesetzt und die Mischung bleibt bis zum folgenden Tage stehen. Die Krystallmasse wird dann auf ein Saugfilter gebracht, sobald die Flüssigkeit auf diese Weise möglichst entfernt ist, unter absolutem Alkohol zerrieben und bis zum nächsten Tage stehen gelassen. Dann kommt sie wieder auf ein Saugfilter und dieser Reinigungsprozess wird so lange wiederholt, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Dann wird der Traubenzucker getrocknet, er ist vollkommen rein, schmilzt bei 146°, giebt eine wasserklare Lösung und wird beim Behandeln mit conc.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  nicht schwarz, enthält also weder Laevulose noch Rohrzucker. (*Journ. pract. Chem.* 26, 78.) C. J.

**Einfache Darstellungsmethode der Säureäther der Phenole.** — Nach F. Basinski verbinden sich mittelst Phosphoroxchlorid Phenole sehr leicht unter Austritt von Wasser mit ein- und mehrbasischen Säuren. Das Säureradikal tritt im allgemeinen an die Stelle des hydroxylichen Sauerstoffs ein, so dass nicht Ketone sondern Säureäther der Phenole entstehen.

Phenolbenzoesäureäther. 11 g.  $C^7H^6O^2$  wurden mit 10 g.  $C^6H^5OH$  zusammengeschmolzen und unter allmählichem Zusatz von  $POCl^3$  einige Minuten auf dem Drahtnetze erwärmt. Unter Schäumen und Chlorwasserstoffentwicklung färbt sich das Gemenge roth; die erkaltete Schmelze erstarrt auf Zusatz von Wasser krystallinisch. Sie wurde zum Entfernen von überschüssiger Benzoesäure mit verdünnter Kalilauge behandelt und aus Weingeist umkrystallisirt. Die Verbindung  $C^6H^5 \cdot CO \cdot OC^6H^5$  schmilzt bei  $69^\circ$ .

Auf ähnliche Weise wurden Orcinbenzoesäureäther, Succinylphenol etc. erhalten. (*Journ. pract. Chem.* 26, 53.) C. J.

**Die Nichtexistenz der Pentathionsäure.** — W. Spring hat sich von neuem ganz eingehend mit dieser Frage beschäftigt und kommt zu dem Schluss, dass die sogenannte Wackenroder'sche Flüssigkeit nichts ist, als eine Lösung von Schwefel in mehr oder weniger verdünnter Tetrathionsäure. Unter 50 Analysen fanden sich nur 2, die dem Verhältniss  $2H : 5S$  entsprachen, in 5 Fällen wurde mehr, in 43 Fällen weniger Schwefel gefunden. (*Liebig's Ann. Chem.* 213, 329.) C. J.

**Bei der Umwandlung des Ozons in Sauerstoff** wird nach Ira Remsen kein nascirender, Kohlenoxyd oxydirender Sauerstoff gebildet. Nach seiner Annahme vereinigen sich zunächst in der Wärme zwei Ozonmolecüle zu einem sechsatomigen Molecül, welches darauf in drei Sauerstoffmolecüle zerfällt. (*Beibl. Ann. Phys. Chem.* 6, 612.) C. J.

**Zur Bestimmung und Scheidung von Antimon und Zinn.** — Antimonsäure und Antimontrioxyd resp. Antimonpentachlorid und Antimontrichlorid lassen sich bekanntlich am leichtesten durch ihr Verhalten gegen Jodkalium unterscheiden.

Die Eigenschaft der ersteren in salzsaurer Lösung für je 1 Atom Sb 2 Atome J aus KJ abzuscheiden, kann zu einer quantitativen Bestimmung des Antimons benutzt werden. Man verfährt nach Dr. A. Weller folgendermaassen: Man giebt die salzsäurehaltige Lösung in das Kölbchen des bekannten Bunsen'schen Chlordestillationsapparates, verdünnt ziemlich stark und fügt eine hinreichende Menge ganz reinen Jodkaliums hinzu. Das ausgeschiedene Jod wird unter guter Abkühlung in verdünnte Jodkaliumlösung überdestillirt und nach dem völligen Erkalten mit Hülfe von sehr verdünnter schwefliger Säure und einer Jodlösung von bestimmtem Gehalte auf die bekannte Weise titrirt.

Da Zinnsäure resp. Zinnchlorid in saurer Lösung auf KJ nicht zersetzend einwirken, so wird es möglich, nach obiger Methode das Antimon neben Zinn z. B. in Legirungen leicht und genau quantitativ zu bestimmen. (*Liebig's Ann. Chem.* 213, 364.) C. J.

**Ueber die Bestimmung der Weinsäure im Weinstein und der Weinhefe** sagt P. Carles, dass seit die Weinsäurefabriken durch immer grösser werdenden Mangel an Rohmaterial gezwungen sind, ausser Weinstein auch Weinhefe und Trestern, sowie die Abfälle aus den Weinsteinraffinerien auf Weinsäure zu verarbeiten, es natürlich von Interesse ist, den Weinsäuregehalt dieser Produkte genau zu ermitteln, da von ihm deren Werth abhängt. Bekanntlich findet sich die Säure in denselben bald als saures Kaliumtartrat, bald als Calciumtartrat, oder was am häufigsten der Fall ist, es finden sich beide Salze mit einander gemischt. Bei Weinstein macht man in dem Rohstoffe zunächst eine acidimetrische Bestimmung, deren Resultat man durch ein alkalimetrisches Bestimmen der nach dem Glühen erlangten löslichen Salze bestätigt. Die Säuremessung giebt direkt die Hälfte der als Bitartrat vorhandenen Weinsäure und die Alkalibestimmung das Carbonat des darin an 2 Aequivalente Weinsäure gebundenen Kalis. Die Bestimmung des Calciumtartrates ist schwieriger. Da dies Salz in auf Kreideboden gewonnenen Ernten, in den Hefen und gegypsten Trestern sich reichlich findet und den ganzen industriellen Werth der Abfälle aus den Weinsteinraffinerien ausmacht, so verdient seine Bestimmung genau studirt zu werden. Ist das Calciumtartrat mit dem Kaliumbitartrat verbunden, so wird vorgeschlagen, um sie zu trennen, das Ganze mit einer Mischung von Salzsäure und Wasser zu gleichen Theilen zu behandeln, zu filtriren und mit Ammoniak genau zu neutralisiren. Alles, was niederfällt, ist als Calciumtartrat zu betrachten, das man auswäscht, trocknet und wiegt. Hat man ein fast reines Gemenge beider Tartrate, so ist das Verfahren einfach, da es leicht ist den Moment zu bestimmen, in dem die Mineralsäure das Calciumtartrat gelöst hat; aber dieser Fall ist sehr selten. Meistens sind diese Salze mit verschiedenen unlöslichen Körpern gemischt, unter denen Gyps der vorherrschende ist. Da letzterer in Salzsäure unlöslich und weiss wie Calciumtartrat ist, so ist es in einem gegebenen Momente nicht mehr möglich zu wissen, ob man noch ungelöstes Calciumtartrat oder Calciumsulfat vor sich hat. Um sicher zu sein, genug Mineralsäure zugesetzt zu haben, verwendet man davon einen grossen Ueberschuss, was jedoch später die Menge des Ammoniaksalzes übertrieben vermehren wird, wenn man die Flüssigkeit mit dem Alkali sättigt. Da von verschiedenen Seiten behauptet wurde, Calciumtartrat sei in Chlorammonium löslich, so könnte dies anscheinend einen genügenden Grund zum Anzweifeln der Zuverlässigkeit der Methode geben. Um sich über diesen Punkt zu belehren, unterwarf der Verf. den Fall vergleichenden Versuchen und überzeugte sich, dass die Einwirkung des Ammoniaksalzes wirklich, wenn auch nur schwach, vorhanden ist. Er fand jedoch, dass sie im Gegentheil gleich Null wird, wenn man nur mit concentrirten Flüssigkeiten

arbeitet und nach deren genauer Sättigung mit ihrem doppelten Volum Alkohol von 90° mischt. Weitere synthetische Versuche bewiesen dies noch besser und zeigten, dass die Ausbeute wenig durch das in den Weinhefen und Trestern sich öfters findende Calciumsulfat beeinflusst wird. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 5. pag. 604.*) C. Kr.

**Unterphosphorige Säure** wird jetzt viel verlangt zur Bereitung der Hypophosphit-Syrup mit Eisen, Alkaloiden u. s. w. Sie wird leicht dargestellt durch Zersetzung des Kalksalzes mit Oxalsäure, Filtriren, Auswaschen des gefällten oxalsauren Kalkes und Eindampfen zu gehöriger Consistenz. Die Säure scheint eine kleine Menge Kalkoxalat in Lösung zu halten, das sich beim Stehen abscheidet. Im Handel wird sie stets als 50procentige Lösung verkauft. Beringer fand, dass von ihm selbst bereitete Säure ein viel höheres specifisches Gewicht hatte als Proben gekaufter Säuren und zwar:

1. Selbst bereitet, sp. Gew.	1,228,	8 g. neutr.	3,3 g. $\text{Na}^2\text{CO}^3$	= 50	%.
2. Gekauft,	-	1,155,	-	2,3	- = 35,849 -
3. -	-	1,131,	-	2,19	- = 33,962 -
4. -	-	1,160,	-	2,6	- = 40,566 -
5. -	-	1,124,	-	2,13	- = 33,018 -

Maisch ist der Ansicht, dass die Hypophosphite der Alkalien eine alkalische Reaction haben, dass demnach die Neutralisirung keine exacte Methode der Säureprüfung sei. Power giebt an, dass das Oxydiren mit übermangansaurem Kali eine genaue Methode sei, während Bullock das Neutralisiren mit einem Carbonat als für den Apotheker am practischsten hält. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 100 u. 138.*) R.

**Ueber die antiseptischen Eigenschaften der Zimmtsäure** stellte Barnes Versuche an. Die Löslichkeit dieser Säure wird folgendermassen angegeben: Fett 3,0; Cacaobutter 0,5; ausgepresstes Mandelöl 1,0; Leberthran 2,0; weisses Wachs 3,0; Paraffin 0,5; Oelsäure 5,0; Benzol 1,0; Aether 20,0; Chloroform 8,0; Boraxglycerit 1,5; Wasser  $\frac{1}{10}$  %. 1 Theil Säure löst sich in 66 Olivenöl, 40 Vaseline, 66 Spermaceti, 50 zweiprocentiger Lösung von phosphorsaurem Natron, 25 zweiprocentiger Boraxlösung, 400 Glycerin.

12 Centig. Zimmtsäure zu 120 g. der folgenden Flüssigkeiten zugesetzt, haben die angegebenen Wirkungen: Eiweisslösung, am 18. Tage faul; Gelatinlösung, am 15. Tage faul; Harn, am 29. Tage trübe, am 30. faul; Malzabkochung, Gährung verzögert; kalter Malzaufguss, schlug am 36. Tage um; Roseninfusum, nach 60 Tagen unverändert. Die Versuche wurden bei 15° C. angestellt. 24 Centig. Säure conservirten die Flüssigkeiten für längere Zeit.

Ekin fand bei seinen Versuchen mit Milch, dass Borsäure die Salicyl- und Benzoësäure bei weitem in Wirkung übertrifft, dass sie unschädlich und geschmacklos ist und im Norden Englands wahrscheinlich centnerweise zum Conserviren der Milch dient.

Symes hat bei antiseptischen Versuchen mit Zimmtsäure aus Tolubalsam keine sonderlichen Resultate erzielt und ist mit Attfield der Ansicht, dass jedes Antisepticum von Wirkung ist auf eine bestimmte Klasse von Substanzen, aber nicht für Alle.

Bei seinen Versuchen mit Fleischsaft fand Gerrard das Chloroform als am besten wirkendes Antisepticum, während das Borsäure enthaltende Präparat zuerst verdarb. Fleischsaft mit  $\frac{1}{4}$  % Chloroform war noch nach 3 Monaten gut erhalten. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 141 seq.) R.

**Conservirung des Plumbum tannicum.** — Nach der Pharm. German. bereitet, nimmt dieses Präparat in Folge der Oxydation des Alkohols bald einen essigsauern Geruch an. Wird jedoch der letztere durch die gleiche Menge Glycerin ersetzt, so hält sich das gelatinöse Tannat sehr gut und lässt sich mit Fett oder Cerat leicht mischen. (*Journ. Phar. d'Alsace-Lorr.* — *American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 307.) R.

**Ferrand's laxirendes Electuarium** besteht aus gewöhnlicher Manna 30, gebrannter Magnesia 4, geklärtem Honig 30 g. Im Laennec-Hospital erhalten es die Phthisiker in der Dosis von einem Esslöffel voll vor dem Frühstück. (*L'Abeille méd.* — *American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 308.) R.

**Eine neue und grobe Verfälschung des Sassafrasöls** geschieht nach Miller mit Kerosen, leicht zu entdecken durch den Geruch und seine Unlöslichkeit in Alkohol. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 325.) R.

**Ueber die Bestandtheile von Zingiber officinale** hat Thresh seine Untersuchungen aus dem Jahre 1879 jetzt vervollständigt. Das neutrale Harz hat die empirische Formel  $C^{16}H^{24}O^3$ , erleidet durch geschmolzenes Kali nur langsam eine Einwirkung und giebt wahrscheinlich Protocatechusäure. Die sauren Harze wurden durch fractionirte Fällung mittelst basischem Bleiacetat getrennt. Das  $\alpha$ Harz ist hart, spröde, jetschwarz, hat die Formel  $C^{46}H^{54}O^{10}$ , giebt mit Basen amorphe Verbindungen und beim Schmelzen mit Kali eine Säure, die mit Eisenchlorid wie Proto-

catechusäure reagirt. Das  $\beta$  Harz ist rothbraun, so weich, dass es leicht mit dem Fingernagel Eindrücke aufnimmt, bricht aber mit harzigem Bruch und hat wahrscheinlich die Zusammensetzung  $C^{43}H^{58}O^8$ . Das strohfarbige Oel hat einen schwach aromatischen Geruch und einen bitteren, etwas stechenden Geschmack und ist wahrscheinlich eine Kohlenwasserstoff-Polymerie des Terpens. Der specifische Bestandtheil Gingerol ist bei seiner Abscheidung durch Wärme und angewandte Substanzen so leicht veränderlich, dass eine sichere Reindarstellung bis jetzt unmöglich war. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 333 seq.*)  
R.

**Zu nährenden Suppositorien** giebt Spencer folgende Vorschrift: Künstlich verdautes Fleisch wird mit ein wenig Wachs und Stärke gemischt und zu Suppositorien geformt. Sie sind von der Grösse, dass das digerirte und extrahirte Product von 600 g. Fleisch, aus welchem die unlösliche Substanz entfernt ist, in etwa 5 Suppositorien enthalten ist. Diese Methode ist sehr bequem, die meisten Patienten können die Suppositorien selbst einführen, und in den meisten Fällen ist keinerlei Unbehagen damit verbunden. Nach 1 bis 2 Stunden wird die Wachsbasis häufig ausgestossen, das Pepton und Extract absorbirt. Bisweilen wird wegen Reizbarkeit des Rectum des ganze Suppositorium ausgetrieben, was sich jedoch durch Zusatz von ein wenig Opium zu jedem vermeiden lässt. (*American Practitioner. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 307.*)  
R.

**Der Bay-Rum oder Bay-Spiritus.** — Bay-Rum wird erhalten durch Destillation der Blätter und Beeren des Baybeerenbaumes mit Rum. Er wird in den Vereinigten Staaten sehr viel angewandt, gleich wohl ist nach Riise über seinen Ursprung, Darstellung und ihn von Imitationen unterscheidenden Merkmalen nur wenig bekannt.

Der Baybeerenbaum (*Pimenta acris*, W. A., *Myrcia acris*, DC.) gehört zu der grossen, an aromatischen Oelen so reichen Familie der Myrtaceen. Die Pflanze ist glatt, von beträchtlicher Grösse, Stamm gerade und rigid, die Zweige grün und ziemlich viereckig, Blätter gegenständig, oval oder rundlich, glänzend, lederartig, 7 bis 12 Centimeter lang, mit zahlreichen parallelen Adern und mit vielen durchsichtigen Pünktchen gesprenkelt. Die Blüten in achselständigen Rispen sind weiss, röthlich angehaucht. Die Beeren sind rund, von Erbsengrösse, zweizellig und enthalten 6 bis 8 Samen. Die Blätter und namentlich die Beeren besitzen einen stark aromatischen Geruch. Der Baum blüht von Juni bis August.

Durch ganz West-Indien giebt es viele Varietäten dieses Baumes, die sich botanisch kaum unterscheiden lassen, die jedoch



einen ganz andern Geruch besitzen als der echte Baum, so dass in der Auswahl der Blätter zum Destilliren des Bay-Spiritus grosse Sorgfalt nöthig ist, denn eine kleine Beimengung der andern Blätter kann das ganze Destillationsproduct vollständig verderben.

Zur Fabrication des destillirten Bay-Spiritus werden die echten, nicht getrockneten Blätter benutzt, die frisch in die Blase gebracht werden. Trockne destillirte Blätter geben ein ganz anderes Product, da ihr Geruch durch Einfluss von Sonne und Luft beim Trocknen wesentlich geändert wird.

In der Blase werden die Blätter zu einem bestimmten Verhältnisse mit den Beeren gemischt. Das ätherische Oel der letztern hat einen viel stärkern Geruch als das der Blätter allein, und aus Beeren destillirter Bay-Rum riecht viel stärker und hält seinen Geruch viel länger als nur aus Blättern destillirter. Aber die Beeren sind auch 15 bis 20mal theurer als die Blätter, da sie nur mit grosser Schwierigkeit beschafft werden können.

Der zur Destillation benutzte Rum muss mit grosser Sorgfalt ausgewählt werden. Er muss von allerbesten Qualität, vollkommen rein und ohne irgend einen Nebengeruch sein. Rum von verschiedenen Quellen kann nicht unterschiedlos angewandt werden. Ein guter St. Croix-Rum ist am zweckmässigsten, er muss jedoch bedeutend stärker sein, als wie er gewöhnlich zu Markte gebracht wird.

Nach Beschaffung des geeigneten Materials erfordert auch die Destillation Sorgfalt. Dampfdestillation aus grossen Kupferblasen sichert bis zu gewissem Grade eine gleichmässig gute Qualität von Bay-Spiritus. Ein Anbrennen ist nicht möglich, die Destillation wird nicht zu weit getrieben, von dem feinen Aroma geht nichts verloren, wie es gewöhnlich beim Destilliren über offenem Feuer der Fall ist. Die im Handel vorkommenden destillirten Bay-Rums sind fast alle über offenem Feuer destillirt zum grossen Nachtheil ihres Geruchs, aber die meisten Bay-Rums des Handels sind gar nicht destillirt, sondern einfach eine Lösung von Bay-Oel in mehr oder weniger gutem Rum oder auch nur im Alkohol.

Die Vergleichung eines aus frischem Material mit Dampf destillirten Bay-Spiritus mit andern Bay-Rums ergibt sogleich den Unterschied: Der erstere riecht viel stärker und feiner, so dass eine kleine Menge davon nicht nur dieselbe Stärke einer grössern Menge anderer hat, sondern auch andauernder und angenehmer riecht.

Bay-Spiritus dient als Waschmittel für Gesicht, Hände und den ganzen Körper, er erfrischt und kräftigt die Haut, ist, mit Wasser verdünnt, namentlich beliebt zur Milderung des Hautreizes nach dem Rasiren. Ein Bad, welchem eine Viertel Flasche Bay-Spiritus zugesetzt ist, stärkt das Fleisch, zieht Hitze und Trockenheit aus der Haut, erquickt die ermüdeten Glieder, beseitigt allen

Schweissgeruch und giebt ein Gefühl der Erfrischung. Im Krankenzimmer ist er unschätzbar sowohl für den Kranken als für seine Umgebung; er reinigt und erneuert die Luft in hohem Grade. Sehr hilfreich ist er Reisenden in heissen Ländern oder zur Sommerszeit, denn er säufigt schnell alles Ermüdungsgefühl vom Marsche. Seine Anwendungen sind thatsächlich unzählig und während man anderer Parfüme bald überdrüssig wird, behält guter Bay-Rum stets seinen angenehmen Reiz.

Europa kennt den Bay-Rum kaum, und bis vor 25 Jahren war sein wahrer Ursprung auch in Amerika noch unbekannt. Das Oel der *Myrcia acris* enthält Eugenol, was zuerst Markoe 1877 bekannt machte, und ist chemisch nahe verwandt mit den ätherischen Oelen der Gewürznelken und des Piment. Nach Ansicht von Maisch mögen manche westindische Myrthen Eugenol haltige Oele enthalten, andere jedoch eine ganz verschiedene Zusammensetzung haben; die erwähnten vielen Varietäten des Baybeerenbaumes mögen wirklich verschiedene Species der Genera *Pimenta*, *Myrcia* und anderer *Myrtaceen* sein. Ein von Riise bereiteter Bay-Rum hatte ein spec. Gew. von 0,9210, entsprechend 48½ Gewichtsprocent Alkohol, während einige Handelssorten 0,9290; 0,9325 und 0,9380 haben, entsprechend 44½, 43 und 40½ % Alkohol. St. Croix-Rum hat gewöhnlich ein spec. Gew. von 0,930 = 44 % Alkohol. Das Aroma dieser und ähnlicher Spiritus lässt sich am besten vergleichen, wenn man eine reine Proberöhre damit füllt und sie dann entleert, wobei der eigenthümliche Geruch und seine Dauer deutlicher wird. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 278—280 und 324 seq.)

R.

**Zur Darstellung des Vanille-Extracts** hält George W. Kennedy nach vielfachem Versuche die folgende Methode für die entsprechendste. Er entscheidet sich für Percolation, die allerdings geschickt gehandhabt sein will, und für 50procentigen Alkohol, da sich das Vanillin schon in diesem löst, so dass Anwendung starken Alkohols Verschwendung ist. Eine zwar theure gute Vanillesorte erweist sich zur Extractbereitung schliesslich als die billigste, und zwar sollten gute mexicanische Schoten angewandt werden, die einen angenehmen, charakteristischen Geruch haben, während manche andere Sorten der Tonka ähnlich riechen. Zur Darstellung eines billigen Extracts kann man ebenso gut einen gewissen Procentsatz Tonkabohnen als geringere Vanille anwenden, doch muss das Extract dann mit einem entsprechenden Namen bezeichnet werden. Zerbrochene Vanille sollte nicht gekauft werden.

Die practische Arbeitsformel ist:

Gute mexicanische Vanille

Granulirter Zucker aa 120 g.

Alkohol }  
Wasser } je in hinreichender Menge.

Die Vanille wird quer durch in kleine Stückchen geschnitten, mit dem Zucker in einem eisernen Mörser möglichst fein zerrieben, das Pulver mit der 50procentigen Alkoholmischung angefeuchtet, in einen unten verkorkten cylindrischen Percolator gebracht, mit so viel Menstruum übergossen, dass es etwas über die Oberfläche steht, 24 Stunden ruhen gelassen, der Kork entfernt und zu 40 Tropfen in der Minute percolirt, bis 2 Liter erhalten sind. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 280 — 282.*)  
R.

**Die Bestandtheile der wichtigsten Nahrungsmittel für Kranke und Kinder und zur Ernährung empfohlener Geheimmittel.** — Stutzer hat die Thatsache festgestellt, dass die „Proteinsubstanz“ oder „Eiweissstoff“ in der Regel aus zwei physiologisch und chemisch verschiedenartigen Verbindungen besteht, von denen die eine sowohl durch das Ferment der Magenschleimhaut als auch durch das der Bauchspeicheldrüse verdaut werden kann, während die andere Verbindung durch thierische Verdauungssäfte nicht angegriffen wird und unverdaulich ist. Bis jetzt konnte nur in zwei animalischen Substanzen dieser absolut unverdauliche eiweissartige Stoff nicht aufgefunden werden: in der Milch und im Eier-Eiweiss, dagegen findet es sich im Blut, Eigelb, Fleisch etc., sowie in allen vegetabilischen Zellen sowohl der höchst entwickelten Phanerogamen wie auch der Schimmelpilze. Gegenstand neuerer Untersuchungen waren eine Anzahl für Kranke und Kinder Anwendung findender Nahrungsmittel und verschiedene zur Ernährung empfohlene Geheimmittel. Ausser dem gefundenen Gehalt der Nahrungsmittel an „verdaulichem Eiweiss“ theilt Verf. mit: den Gehalt an „Fett“, „Kohlehydraten“, „Wasser“ und an „Mineralstoffen“, von welchen letzteren er die Phosphorsäure besonders hervorhebt. Den Holzfaser enthaltenden Kohlehydraten wurden, um bei den folgenden Zahlenangaben den Ueberblick nicht durch eine grössere Anzahl von Benennungen zu erschweren, die in den Untersuchungsobjecten vorhandenen geringen Mengen unverdaulicher Proteinstoffe beigezählt, da ohnehin diese Kohlehydrate durch ihren bald grösseren, bald geringeren Gehalt an Holzfaser nur theilweise verdaulich sind.

1) Nestle's Kindermehl: enthält 9,90 % verdauliches Eiweiss, 5,16 % Fett, 79,30 % Kohlehydrate, 4,17 % Wasser, 1,47 % Mineralstoffe mit 0,411 % Phosphorsäure.

2) Wahl's Kindermehl: enthält 1,88 % verdauliches Eiweiss, 1,28 % Fett, 86,37 % Kohlehydrate, 10,14 % Wasser, 0,33 % Mineralstoffe mit 0,143 % Phosphorsäure.

3) Göttinger Kindermehl: enthält 9,15 % verdauliches Eiweiss, 5,07 % Fett, 77,01 % Kohlehydrate, 6,59 % Wasser, 2,17 % Mineralstoffe mit 0,509 % Phosphorsäure.

4) Löfflund's Kindernahrung: enthält 3,33 % verdauliches Eiweiss, 60,88 % Kohlehydrate, 34,25 % Wasser, 1,54 % Mineralstoffe mit 0,514 % Phosphorsäure.

5) Timpe's Kindernahrung (Kraftgries): enthält angeblich 10,33 % Protein, 82,86 % Kohlehydrate, 1,50 % Salze mit 0,38 % Phosphorsäure, 5,31 % Wasser; gefunden wurden 5,25 % verdauliches Eiweiss, 2,93 % Fett, 84,76 % Kohlehydrate, 6,11 % Wasser, 0,95 % Mineralstoffe mit 0,467 % Phosphorsäure.

Die Analysen beweisen, dass der Nährwerth der angeführten Kindernährmittel ein sehr verschiedener ist, dass namentlich der Gehalt an verdaulichem Eiweiss sehr wechselt, dass bei den meisten das Verhältniss zwischen Eiweiss und den übrigen Nährstoffen ein sehr unvortheilhaftes ist, indem die Kohlehydrate gegenüber den Eiweissstoffen zu sehr vorherrschen. 1 Kilog. Fett hat ohngefähr denselben physiologischen Nährwerth wie 1,7 Kilog. Kohlehydrat. Das Nährstoffverhältniss in der Frauenmilch ist ohngefähr 1 Eiweiss : 5 Nichteiweiss.

Es wäre wünschenswerth, dass die Fabrikanten von Kindermehl sich entschlossen, in ihren Präparaten einen Minimalgehalt von verdaulichem Eiweiss, Fett, Kohlehydraten und Phosphorsäure zu garantiren und diesen Minimalgehalt auf der Etiquette anzugeben.

Weitere Untersuchungen erstreckten sich auf verschiedene Brodsorten, sowie auf andere zur Ernährung empfohlene Substanzen vegetabilischen Ursprungs.

Den Gehalt dieser untersuchten Nahrungsmittel etc. an verdaulichem Eiweiss veranschaulicht folgende Tabelle:

	Proc.		Proc.
1) Caviar . . . . .	25,81	13) Knorr's Hafermehl . .	9,78
2) Hartenstein's Legu- mose, Mischung 1 . .	20,01	14) Göttinger Kindermehl	9,15
3) Revalessière . . . .	19,93	15) Weibezahn's Hafermehl	9,12
4) Malto-Leguminose . .	19,43	16) Condensirte Milch . .	8,79
5) Geräucherter Schinken	18,92	17) Entölter Cacao 2 (Stoll- werk) . . . . .	8,23
6) Hartenstein's Legu- mose, Mischung 2 . .	18,64	18) Weissbrod . . . . .	7,20
7) Frisches Ochsenfleisch	18,53	19) Entölter Cacao 1 (Stoll- werk) . . . . .	6,72
8) Hühnerfleisch . . . .	16,56	20) Kinderbisquit . . . .	6,71
9) Hartenstein's Legu- mose, Mischung 3 . .	14,61	21) Austern . . . . .	5,78
10) Hühnerfleisch . . . .	16,56	22) Timpe's Kindernahrung	5,25
11) Hühner-Eigelb . . . .	13,01	23) Rheinisch Schwarzbrod	4,20
12) Nestle's Kindermehl .	9,90	24) Entölter Cacao (Lobeck)	4,16
		25) Kuhmilch . . . . .	4

	Proc.		Proc.
26) Liebe's Nahrungsmittel	3,51	29) Link's Malzextract	2,50
27) Liebig's Fleischextract	3,40	30) Wahl's Kindermehl	1,88
28) Löfflund's Kindernahrung	3,33	31) Hoff's Malzextract	0,28

(*Centrabl. f. allgem. Gesundheitspflege* 1882. *Med. chirurg. Rundschau. Jahrg. XXIII. p. 615.*) C. Sch.

**Eine besondere Eigenschaft der Salicylsäure.** — Nach Unna besitzt die Salicylsäure die besondere Eigenschaft, harte Horngewebe, wie z. B. Hühneraugen, zu erweichen und abzulösen. Hierzu empfiehlt derselbe Salicylcollodium sowie eine 10procentige Salicylsalbe respect. Salbenmull. (*Monatsheft f. prakt. Dermatol.* 1882. 4. *Med. chirg. Rundschau. Jahrg. XXIII. p. 614.*) C. Sch.

**Die antiseptischen Eigenschaften der Salicylsäure** wurden neuerdings von Robinet und Pellet einer Reihe von Versuchen unterworfen und von denselben gefunden, 1) dass Salicylsäure in einer Menge von 0,4 g. per Liter ein sehr kräftig antiseptisches Mittel ist; 2) dass sie in einer Dose von 1 g. die Einwirkung von Bierhefe vernichtet; 3) dass sie in einer Menge von 0,30 g. die Gährung von zuckerhaltigem Moste beträchtlich zurückhält; 4) dass sie in Dosen von 0,2 g. verhindert, dass sich in Wein Gährung entwickelt, dem man Zucker zugesetzt hatte. Schliesslich sei anzunehmen, dass insbesondere zu bereits Alkohol enthaltenden und weniger gährungsfähigen Producten als Weinmost die Salicylsäure in geringeren Mengen zugefügt ein sehr wirksames antiseptisches Agens abgibt, wie dies ja auch bereits durch die Erfahrung seit mehreren Jahren bei Wein, Bier etc. constatirt worden ist. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 258.*) C. Kr.

**Ueber gegypste und entgypste Weine** sagt P. Carles: Seitdem das Gypsen der Weine immer mehr in Misscredit kommt, wird nach einem Mittel gesucht, um den Wein von seinem Gehalt an Sulfaten zu befreien und ihn, wie man zu sagen pflegt, zu entgypsen. Vor dem hierzu vorgeschlagenen Baryt hat Verf. vielfach Gelegenheit genommen, wegen der giftigen Wirkungen desselben abzurathen. Seit kurzem scheint sich jedoch dieses verderbliche Mittel im Geheimen verbreitet zu haben und konnte der Verf. in sogenanntem entgypstem Weine eine grosse Menge Barytsalz nachweisen. Die hierbei angewandte Methode scheint ihm nicht frei von Tadel und selbst Gefahr zu sein, da man sich damit begnügt zur Entfernung der Sulfate Chlorbaryumlösung in die Fässer zu giessen, zu mischen, absetzen zu lassen und abzuziehen. Besonders Aengstlichen empfiehlt man noch zum Schlusse ein Schönes des Weines. Das so dem Weine zugesetzte Chlorbaryum bildet jedoch

nicht nur Baryumsulfat, sondern auch Baryumtartrat. Wenn ersteres auch fast ganz unlöslich ist, so ist das zweite doch weit leichter löslich und dies um so mehr, weil es sich in Gegenwart eines sehr grossen Ueberschusses von Weinsäure befindet, der in den gegypsten Weinen vorhanden zu sein pflegt. Die Verbreiter dieser Methode sagen zwar zu ihrer Vertheidigung, sie nähmen nur den Ueberschuss der Sulfate weg und die kleine Menge, die sie davon in dem Weine liessen, schütze diesen vor der schädlichen Wirkung jedes Barytsalzes. Sie sollten jedoch bedenken, dass diese Niederschläge in der Kälte sich langsam bilden und noch langsamer absetzen. Darauf, dass das Schönen, wenn vorgenommen, auch correct ausgeführt wurde, kann man sich nicht immer verlassen. Es ist anerkannt, dass die Barytniederschläge die feinsten in der Chemie sind, und dass, wenn diese einmal in die Poren des Holzes eingedrungen sind, die Fässer damit für immer imprägnirt bleiben und selbst dem sorgfältigsten Ausspülen trotzen. Ueberdies ist es ein Grundsatz der Hygiene, in keinem Falle eine giftige Substanz in ein Nahrungsmittel einzuführen, mag auch seine Menge noch so gering sein. Verf. hat stets gegen die Verwendung von Barytsalzen bei dem Behandeln von gegypstem Weine gekämpft und jedesmal, sobald sich ihm dazu Gelegenheit bot, denen erklärt, die davon Gebrauch machen wollten, dass mit Fuchsin gefärbte oder stark gegypste Weine ungesund seien, die sogenannten entgypsten Weine dies jedoch in noch viel höherem Grade wären. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 257.*) C. Kr.

**Das Flüssigmachen von Ozon** gelang Hautefenille und Chappuis, indem sie hierbei den bekannten Apparat von Cailliet benutzten, mit dem dieser die Aenderungen des Aggregatzustandes der sogenannten permanenten Gase untersuchte. Sie erhielten das Ozon als flüssige dunkelindigoblaue Tropfen, die man etwa dreissig Minuten lang unter einem Drucke von 75 Atmosphären conserviren konnte und die selbst bei einfachem atmosphärischem Drucke nicht sehr rasch verdampften. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 249.*) C. Kr.

**Ueber die Bereitung von Fleischpulver** berichtet Dr. Dujardin-Beaumetz. — Bekanntlich ist es sehr schwer, mit frischem Fleische, Eiern und Milch ein genügend feinflüssiges Gemenge zu erlangen, das gleichmässig und leicht die Taucher'sche Röhre passirt. Dr. Debove suchte deshalb das Fleisch in ein sehr feines Pulver zu verwandeln, um es so bei der erzwungenen Ernährung gut verwenden zu können. Er brachte das mit einer Hackmaschine kleinzerhackte und leicht zusammengedrückte Fleisch in dünnen Lagen in Trockenapparate, wo es einer constanten Temperatur von 110° ausgesetzt wurde; er erhält so wenig dicke, sehr harte

Platten, die er zerstösst und dann durch eine Reibmaschine in ein feines Pulver verwandeln lässt. Dieses Pulver besitzt eine rothe Farbe, eine auserlesene Zartheit und hat den Geschmack von gebratenem Fleische; man mischt dieses Pulver mit Milch und erhält so ein Gemenge von chocoladeartigem Aussehen, gleichförmig flüssig und geeignet, leicht die dünnsten Röhren zu passiren, ohne sie zu verstopfen. Verf. findet dieses Pulver sehr gut, nur etwas zu theuer. Diesem Uebelstande abzuhelpen, ersetzt er, wo es angeht, das theure Rindfleisch mit dem billigeren und gleiche ernährende Eigenschaften besitzenden Pferdefleisch; oder indem er das Fleischpulver mit einem nahrhaften Mehle, insbesondere mit Linsenmehl mischt. Von allen Hülsenfrüchten enthält die Linse am meisten Stickstoff und Eisen und ist ja schon lange bekannt, dass die Revalenta nichts weiter ist als Linsenmehl, doch mit dem wohl zu beachtenden Unterschiede, dass die Revalenta aus gekochten und dann in Pulver verwandelten Linsen besteht, während das Linsenmehl des Handels einfach aus ungekochten Linsen hergestellt wird. Das Kochen vermehrt in diesem Falle in beträchtlichem Verhältnisse den Nährwerth der Linse. Man findet jetzt im Handel folgende Pulversorten zu den beinotirten Preisen, die sich für den Grossconsum der Spitäler entsprechend erniedrigen: Rindfleischpulver = 20 Frcs. per Kilog.; Pferdefleischpulver = 12 Frcs. per Kilog.; Pulver von gekochten Linsen = 2 Frcs. per Kilog. und das Gemenge dieses Pulvers mit Rindfleisch = 12 Frcs. per Kilog. Bei Kranken, welche die Anwendung der Magenröhre zurückweisen, lassen sich diese Fleischpulver auf verschiedene Weise verwenden, sei es dass man sie in heisse entfettete Fleischbrühe einrührt, oder indem man sie mit verrührten Eiern mengt. Man erhält so Zubereitungen, die meist den Kranken zusagen. Diese Fleischpulver haben einen viel angenehmeren Geschmack und ein weit weniger abschreckendes Aussehen, wie die analogen Zubereitungen mit rohem Fleische; sie vermeiden das nach dem Gebrauche von rohem Fleische so oft beobachtete Vorkommen des Bandwurms und sind überdies viel leichter zu verdauen. Bei vielen Kranken kehrt nach wenigen Tagen des Gebrauches dieser Fleischpulver der verloren-gewesene Appetit wieder zurück. In den Fällen, in welchen Verf. früher rohes Fleisch verordnete, nimmt er jetzt immer Fleischpulver, das bei einem geringeren Volumen eine viel beträchtlichere Menge leicht absorbirbarer stickstoffhaltiger Stoffe enthält. Die erlangten therapeutischen Resultate sind nicht nur bei Lungenschwindsucht sehr bemerkenswerthe, sondern ebenso in allen Krankheiten, bei denen die Ernährung gestört ist. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 265. Bull. de la Soc. de therap.*) C. Kr.

**Eine Vorschrift zur Bereitung von Fleischsaft** theilt St. Martin mit, dem es nach vielen Versuchen gelang, auf diese

einfache Weise aus dem rohen Fleische allen Saft zu gewinnen. Man nimmt hierzu ein gutes saftiges Stück Rindfleisch von 1 Kilog., hackt es fein und zerstösst es in einem Mörser zu einem möglichst feinen Teige, dem man nach und nach in kleinen Portionen 250 g. Fleischbrühe oder in Ermangelung derselben gewöhnliches Wasser zusetzt. Das tüchtig durcheinander gearbeitete Gemenge wird zwischen Leinwand ausgepresst. Der erhaltene Saft wird auf dem Dampfbade so lange abgedampft, bis die zugesetzten 250 g. Fleischbrühe oder Wasser verjagt sind; war das Verfahren gut durchgeführt und die Hitze nicht zu sehr gesteigert, so findet man in diesem Saft, wenn er kalt geworden, mit dem Mikroskope alle Blutkugeln, die einen Theil des Fleisches bilden; überdies Osmazom und die andren löslichen Stoffe.

Auch bemerkt man, dass die gelinde Wärme, welche auf die Flüssigkeit im Dampfbade einwirkte, sie, ohne ihre Eigenschaften zu ändern, von ihrem widrigen Geruche nach Blut befreite. Um diesen Saft einige Zeit aufbewahren zu können, füllt man ihn entweder in kleine Gläser, die man im Dampfbade erhitzt und gut zustopft, oder man bringt ihn in eine Flasche und in deren Hals einen Pfropfen aus Baumwolle, damit, wenn die Luft eindringt, sie von allen Fermenten und Microben befreit ist, die sie enthalten könnte.

Ein anderes Mittel besteht darin, den Saft in Syrup umzuwandeln, wenn anders der Arzt dies aus einer oder der anderen Ursache nicht für nachtheilig hält. Man nimmt hierzu auf 200 g. Fleischsaft 380 g. zerstoßenen Zucker, mischt und lässt sich kalt auflösen. Dieser Syrup kann im Keller aufbewahrt werden und hält sich vor Luftzutritt geschützt einige Zeit. (*Bulletin commercial de l'Union pharmaceutique. No. 5. 82. pag. 229. Bull. de Thérap.*) C. Kr.

**Glycerinbestimmung in Fetten.** — Thier- und Pflanzenfette besonders Palmöle enthalten sehr verschiedene Mengen Glycerin. Es ist wichtig, auf genaue Weise die Menge desselben in den neutralen Fetten zu bestimmen, umsomehr da der hohe Preis des Glycerins die Möglichkeit auffinden liess, durch eine unvollkommene Verseifung eine gewisse Menge dieses Productes den Fetten zu entziehen und dann das Gemenge von Fettsäuren und unverseiftem Fette für gewöhnliches Fett in den Handel zu liefern.

J. David benutzt bei dieser Bestimmung eine Verseifung von 100 g. des Fettes durch Baryt, welche er nicht durch einfaches Kochen mit Barytwasser herstellt, da dies zu lange dauert und doch fast nie vollständige Verseifungen liefert. Er verwendet hierbei eine Schale aus Porzellan oder emailirtem Eisen von mindestens 0,20 Mtr. Durchmesser, wiegt in dieselbe genau 100 g. des Fettes, schmilzt dasselbe auf einer Bunsen'schen Lampe mit Schmet-



terlingsbrenner und setzt 65 g. Barythydrat ( $\text{Ba}^2\text{O}, 9\text{H}^2\text{O}$ ) zu der geschmolzenen Masse. Das Hydrat schmilzt in seinem Krystallwasser und der gebildete Wasserdampf entweicht durch die Fettschicht. Man rührt die Mischung tüchtig mit einem Porzellanspatel um, löscht, wenn der grössere Theil des Hydratwassers entwichen ist, das Feuer aus und giesst auf die Mischung 80 C. C. Alkohol von 95°, indem man dabei immer mit dem Spatel umrührt. Die Verseifung erfolgt sofort; der Alkohol entweicht als Dampf in dem Maasse, in dem man rührt und die verseifte Masse sich schnell erhärtet. Das anhaltende Umrühren ist hierbei nöthig, um eine gute Verseifung zu erreichen. Man fügt sodann 1 Liter destillirtes Wasser zu, entzündet das Feuer aufs neue und lässt eine Stunde lang kochen.

Die unlösliche Barytseife entledigt sich ihres Glycerins, das sie an das Wasser ebenso wie eine kleine Menge Baryt abgibt. Man giesst das glycerinhaltige Wasser ab, fügt aufs neue ein wenig kaltes Wasser zu, zerdrückt mit einem Pistille die Barytseife, damit das Auswaschen ein vollständiges wird, wiederholt dieses Waschen ein zweitesmal, vereinigt das Wasser, filtrirt und sättigt mit verdünnter Schwefelsäure, indem man Tropfen auf Tropfen zusetzt und Sorge trägt, hierbei ein wenig den Sättigungspunkt zu überschreiten, was sich durch einen zugesetzten Tropfen Lackmustrinctur leicht erkennen lässt. Man bringt zum Sieden und reducirt das Volum der Flüssigkeit auf die Hälfte, fügt eine kleine Menge Baryumcarbonatpräcipitat zu, um den geringen Ueberschuss von Säure zu sättigen und verdampft das glycerinhaltige Wasser weiter.

Bei einem gewissen Grade der Concentration entführen die Wasserdämpfe mechanisch Glycerin; es ist deshalb nöthig, um ein genaues Resultat zu erlangen, die Verdampfung bei niedriger Temperatur im luftleeren Raum zu beendigen.

Verf. zieht es vor, das Ganze bis zu etwa 50 C. C. abzudampfen, das Volum der auf 15° abgekühlten Flüssigkeit auf 60 C. C. zu ergänzen und dann auf bekannte Weise hiervon das specifische Gewicht zu ermitteln. Mit Glycerin von 28°, von dem 1 Liter 1,220 Kilog. wiegt, construirte sich der Verf. in folgender Weise eine Tabelle:

10 g. des Glycerins mit Wasser auf ein Volum von 60 C. C. verdünnt,									
10,5- - - - -	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	etc.	etc.	etc.						

Von allen diesen Mischungen wurde das specifische Gewicht bestimmt und blieb also nur noch übrig, das auf oben beschriebene Weise erlangte specifische Gewicht mit seinem correspondirenden in der Tabelle zu vergleichen, um ohne weitere Rechnung die Menge des in dem untersuchten Fette enthaltenen Glycerins aufzufinden, da mit 100 g. Fett gearbeitet wurde und dasselbe in der

Regel 10—10,5 % Glycerin von 28° enthält. Die mit dem Pistill unter Zusatz von ein wenig Wasser zu Brei verrührte und durch ein Sieb getriebene Barytseife kann durch reine Salzsäure zersetzt und die so erhaltene Fettsäure nach zweimaligem Waschen mit destillirtem Wasser titirt werden.

Der Erstarrungspunkt dieser Fettsäure giebt annähernd den Gehalt des Fettes an Stearin und Oelsäure. Auf diese Art vervollständigt der Verf. die Analyse der Fettkörper und könnte gleichfalls, wenn nöthig, die Oelsäure durch ein Gemenge von Alkohol mit Essigsäure trennen.

David\* beabsichtigt demnächst, die specifischen Gewichte verschiedener Gemenge von Glycerin mit Wasser bei 15° und die über verschiedene Fettarten und Palmöle erhaltenen Resultate mitzuthoilten. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 297.*)

C. Kr.

**Bereitung von löslichem Berlinerblau.** — Demandro theilt hierzu ein neues Verfahren mit, da die bisher übliche Bereitungsweise sehr langwierig ist. Sie besteht bekanntlich darin, dass man die Lösung eines Eisenoxydsalzes mit Ferrocyankalium im Ueberschusse fällt, den erhaltenen Niederschlag auf ein Filter bringt, so lange mit destillirtem Wasser auswäscht, bis das Auswaschwasser blau gefärbt erscheint, und dann trocknet.

Diese Methode schlägt Verf. vor, durch folgende zu ersetzen, die sehr rasch eine Lösung des löslichen Blaus liefert. Man zerreibt in einem Mörser ein Gemenge aus 10 g. unlöslichem reinem Berlinerblau und 5 g. reinem Ferrocyankalium. Wenn die Mischung eine sehr innige geworden ist, fügt man, je nachdem man eine mehr oder minder dunkle Lösung zu erhalten wünscht,  $\frac{1}{2}$  oder 1 Liter destillirtes Wasser zu, lässt noch etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, rührt von Zeit zu Zeit um und trennt dann die Lösung von dem Ueberschusse des nicht gelösten Blaus durch Abgiessen oder noch besser durch Filtriren. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 294.*)

C. Kr.

**Färbung der Haut durch Pyrogallussäuresalbe.** — C. Hupler sagt über die beim Einreiben dieser Salbe eintretende Färbung der Haut, welche je nach dem Körpertheile, an dem man sie beobachtet, zwischen hell gelbbraun und dunkel schwarzbraun variirt, dass dieselbe in den Handflächen und auf den Fusssohlen ihre grösste Intensität erreicht. Hat die Färbung einige Zeit gedauert, so beginnt eine Abschuppung der Haut, die sich besonders an den Handflächen zeigt und zu beobachten verstattet, mit welcher Intensität die Färbung in der Epidermis sich localisirt hatte. Die auf Oxydation beruhende Färbung wird durch Alkalien, den Sauerstoff der Luft, Schweiss und möglicherweise auch durch das im Organismus enthaltene Eisen hervorgebracht.

Die Alkalien sind besonders Kali oder Natron, welche von der zum Reinigen des von den Kranken benutzten Leinenzeuges verwendeten Lauge herrühren. Reinigt man nach dem Einreiben die Hände durch Waschen mit Seife, so zeigt sich hier am raschesten, bereits nach wenigen Stunden die Färbung; ein sorgfältiges Abwischen der Hände mit Leinwand lässt die Färbung viel weniger hervortreten. Die durch ihren Sauerstoff wirkende Luft ruft besonders an den unbedeckten Stellen die Färbung hervor. Der alkalische Schweiss wird nur sauer, wenn sich die Producte der Talgdrüsen mit ihm mischen. Da nun an den Handflächen und Fusssohlen sich keine Talgdrüsen finden, so wirkt der Schweiss wie die Alkalien auf die Pyrogallussäure.

In den Handflächen und auf den Fusssohlen besitzt die Haut ihre grösste Dicke und sind die Drüsen an diesen Stellen am zahlreichsten. Es finden sich auf den Handflächen und den Fusssohlen auf einem Raume von 25 Quadratmillimeter 94 — 118 also durchschnittlich 106 Drüsen. Sie sind hier drei und ein halbmal zahlreicher wie in den andern Theilen der Haut vorhanden. Der an diesen Stellen sich in grösserer Menge erzeugende Schweiss vermittelt eine vergrösserte Einwirkung und in Folge dessen eine um so viel dunklere Färbung wie an den übrigen Körpertheilen. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 292.*) C. Kr.

**Einwirkung von Wasserstoffhyperoxyd auf die organischen Körper und die Gährung.** — P. Bert und P. Regnard sagen hierüber, dass jede Gährung, die von einem organisirten Fermente herrührt, sofort und definitiv durch das Wasserstoffhyperoxyd aufgehalten wird. Das Ferment ist vernichtet und selbst nach der Elimination des Wasserstoffhyperoxydes durch eine der Substanzen, die es am schnellsten zerstören, beginnt die Gährung nicht wieder. Die Bierhefe wird auf diese Weise vernichtet, obgleich sie selbst die Fähigkeit besitzt, das Wasserstoffhyperoxyd zu zersetzen. Ebenso ist es bei allen mikroskopischen Pflanzengebilden und allen Vibrionen; die Essiggährung und Fäulniss werden durch die Gegenwart einiger Tropfen Wasserstoffhyperoxyd sogleich und für immer aufgehalten. Die Verf. konnten Monate lang Wein, Harn, Milch in offenen Gefässen stehen lassen, ohne dass diese Flüssigkeiten die geringste Spur von Veränderung zeigten, während identische Proben ohne Zusatz von Wasserstoffhyperoxyd an deren Seite gestellt in vollständiger Zersetzung begriffen waren. Alle Substanzen, die Wasserstoffhyperoxyd nicht zersetzen, können so unbegrenzt lange mit seiner Hülfe conservirt werden, jene dagegen, die es zerstören, beginnen zu faulen, sobald es verschwunden ist. Wasserstoffhyperoxyd hat auch noch eine andere Einwirkung auf die lebende Zelle, es kann sie wie comprimirt Sauerstoff, Kohlensäure, Stickstoff etc. in eine Art Asphyxie

versetzen, in Folge deren die Substanzen, in denen es sich befindet, eine Sauerstoffentziehung erfahren. Brachten die Verf. z. B. Kirschen in Wasser, dem man einige Tropfen Wasserstoffhyperoxyd zusetzte, so konnten sie daraus nach einigen Monaten eine ganz beträchtliche Menge Alkohol abziehen. Zu gleicher Zeit waren eine Reihe flüchtiger Substanzen entstanden, die der Flüssigkeit einen sehr angenehmen Geruch und Geschmack gaben. Wenn man das Gewebe der Leber in Wasserstoffhyperoxyd, das fortwährend erneuert wird, lässt, so haucht es bald wie in comprimiertem Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlensäure einen starken Methylamingeruch aus. Die Einwirkung des Wasserstoffhyperoxydes auf die organisirten Fermente macht es zu einem kräftigen Antisepticum. Werden die organisirten Fermente durch das Wasserstoffhyperoxyd vernichtet, so scheinen die löslichen Fermente durchaus nicht berührt zu werden; Speichel, Diastase, Magen- und Pankreassaft fahren fort, in Lösungen, die Wasserstoffhyperoxyd enthalten, wirksam zu sein. Die Verf. untersuchten auch die Einwirkung der verschiedenen thierischen und vegetabilischen Substanzen auf dasselbe. Thénard hatte gefunden, dass Blutfibrin Wasserstoffhyperoxyd zersetzt; er verglich seine Wirkung mit jener der Fermente. Wandelt man durch eine künstliche Digestion das Fibrin in Fibrinpepton um, so wird das Wasserstoffhyperoxyd nicht mehr von ihm zersetzt. Die sog. fibrinogenen Stoffe, welche das Passiren eines Kohlensäurestromes aus dem Blutplasma niederschlägt, sind wirkungslos auf Wasserstoffhyperoxyd. Das Plasma und Serum wirken dagegen kräftig fort. Es wirkt also das Blut, selbst wenn es defibrinirt ist, sehr intensiv; diese Wirksamkeit scheint ganz in dem Serum enthalten zu sein. Neben dem Blute findet man als active Stoffe das Zellgewebe in allen seinen Formen: als subcutanes Zellgewebe, Gewebe der Milz, der Nieren, der Bauchspeicheldrüse. Das durch Waschung farblos gewordene Gewebe der Leber zersetzt Wasserstoffhyperoxyd mit viel grösserer Energie als das Blutfibrin; die Wirkung ist augenblicklich und der des Silberoxydes ähnlich. Die Gelenkknorpel, die Faserknorpel und die Knorpel der Knochenbildung zersetzen ebenso schnell das Wasserstoffhyperoxyd. Die Flüssigkeit bei Brustfellentzündung ist die einzige pathologische Flüssigkeit, von der man bis jetzt fand, dass sie in Folge des in ihr enthaltenen Fibrins auf das Wasserstoffhyperoxyd einwirkt. Bei den vegetabilischen Substanzen bemerkt man, dass die Gewebe der Pilze und insbesondere der Trüffeln mit grosser Intensität das Wasserstoffhyperoxyd zersetzen. Gekeimte Gerste wirkt ebenso kräftig wie Blutfibrin oder das Gewebe der Leber. Alle diese Substanzen werden wirkungslos, wenn sie über 70° erhitzt werden. Die organischen Substanzen, die auf keine Weise auf das Wasserstoffhyperoxyd einwirken, sind: Eieralbumin, Casein, gesundes oder mit dem Staare behaftetes Krystallin, wässrige Feuchtigkeit (humor aqueus), gallertartiger

Glaskörper (humor vitreus), Milch, Harn, Harnstoff, alle im luft-leeren Raume aus dem Harn kalt ausgezogenen Stoffe, Eigelb, Fette, Pepsin, Speichel, Peptone, Zucker, Stärkmehl, Fruchtsäfte (Kirschen, Birnen, Aepfel, Trauben), die Flüssigkeiten des Herzbeutels und Bauchfells, sowie die Flüssigkeiten von Bauch- und Brustwasser-sucht. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 6. pag. 14. Ac. d. sc., 94, 1383, 1882.*) C. Kr.

**Einen neuen Monochlorkampher** erhielt Cazeneuve, indem er einen Strom trockenes Chlor auf in Alkohol gelösten Kampher einwirken liess. Er regulirt hierbei das Verhältniss des Chlors, und es geht die Bildung dieses Monochlorkamphers der später erfolgenden Erzeugung von Dichlorkampher voraus. Das hierbei eingeschlagene Verfahren bestand darin, dass man zu 760 g. Kampher 230 g. absoluten Alkohol mischte und in diese Masse das aus 1200 g. Chlornatrium entwickelte, getrocknete Chlorgas leitete. Die Temperatur steigt bis etwa 60°, der Kampher wird völlig gelöst und ist ein Erwärmen unnöthig. Durch Abkühlen auf 20° verwandelt sich die Flüssigkeit fast ganz in eine krystallinische Masse. Man entfernt die Mutterlauge, wäscht erst mit heissem dann mit kaltem Wasser aus, um die Salzsäure wegzunehmen und presst zwischen Leinwand. Zwei aufeinanderfolgende Krystallisationen aus Alkohol liefern schön weisse bis mehrere Centimeter lange prismatische Nadeln von derselben Krystallform wie beim Dichlorkampher. Beide wären demnach mit Mono- und Dibromkampher isomorph. Die Analyse ergab:

		Theorie für:
		$C^{10}H^{15}ClO$ :
C	. . . 63,91	64,34
H	. . . 7,89	8,04
Cl	. . . 19,60	19,03
O	. . . 8,60	8,59
<hr/>		<hr/>
100,00		100,00.

Der Monochlorkampher riecht ähnlich wie gewöhnlicher Kampher und besitzt einen aromatisch bitteren Geschmack, der sich rascher entwickelt wie bei Dichlorkampher. Er löst sich in kaltem, besonders gut jedoch in siedendem Alkohol, aus dem er sich in leicht zu pulverisirenden Krystallen absetzt. Er ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin. Seine Lösung in Alkohol zeigt ein viel grösseres Drehungsvermögen als Kampher und Dichlorkampher: (a)<sub>j</sub> = + 90°.

Er schmilzt bei 83 bis 84°, siedet bei 224° und destillirt fast ohne Zersetzung bei 240 bis 247°. Eine Spur zersetzt sich unter Entbindung von Salzsäure und Bildung eines geringen schwärzlichen Rückstandes. Monochlorkampher wird beim Sieden durch eine Lösung von Silbernitrat in Alkohol nicht zersetzt.

Unterwirft man ihn der Einwirkung einer Lösung von Kali in Alkohol, während 8 Stunden bei 80°, so erleidet er keine merkliche Veränderung. Er schmilzt immer bei 83—84°. Oxykampher, der sich unter diesen Bedingungen auf Kosten des Monochlorkampfers von Wheeler bilden würde, schmilzt bei 137°. Dieser durch Einwirkung von unterchloriger Säure erhaltene Monochlorkampher von Wheeler unterscheidet sich von dem obenbeschriebenen dadurch, dass er bei 95° schmilzt, undeutlich krystallisiert, sich sowohl durch die Wärme, als auch durch eine Lösung von Silbernitrat in Alkohol zersetzt und durch Einwirkung einer Kalilösung in Alkohol einen Oxykampher giebt. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome 38. pag. 9.*) C. Kr.

**Isomeren Dichlorkampher** gewann Cazeneuve, indem er die Mutterlange, aus der Dichlorkampher durch die Kälte abgeschieden worden war, mit Wasser zersetzte, wobei eine butterartige Masse niederfällt, die man durch Abpressen von dem anhängenden Wasser und einem besonderen Oele befreit. Das Product wird mit Weingeist von 40 % gewaschen und in der kleinstmöglichen Menge absoluten Alkohols gelöst. Aus dieser Lösung erhält man durch Abkühlen in einer Kältemischung und Zufügen einiger Tropfen Eiswasser den isomeren Dichlorkampher als eine blendend weisse Masse, deren Analyse Resultate giebt, die der Formel:  $C^{10}H^{14}Cl^2O$  entsprechen.

	Gefunden	Theorie.
C . . .	54,98	54,29
H . . .	6,57	6,33
Cl . . .	32,08	32,12
O . . .	6,37	7,26
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Von dem normalen Dichlorkampher unterscheidet sich dieser isomere durch wesentliche physikalische Eigenschaften. Er ist in Alkohol in der Kälte viel löslicher als der andere und scheidet sich daraus schwer durch Krystallisation ab. Er ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzin. Er krystallisiert schwer in baumförmigen, unter dem Mikroskop erkennbaren Gebilden. Er ist weich wie gewöhnlicher Kampher und ballt sich unter dem Pistill. Er schmilzt bei 77°; normaler Dichlorkampher dagegen bei 96°. Letzterer verflüssigt sich nicht in Contact mit Chloralhydrat, während der isomere flüssig wird.

Das Drehungsvermögen weicht wenig ab in Alkohol:  $(a)_j = +57,4^\circ$  und in Chloroform:  $(a)_j = +60,6^\circ$ . Der isomere Dichlorkampher erscheint weniger beständig. Er entwickelt saure Dämpfe; diese Zersetzung ist sehr langsam. Er scheint das Resultat

tat der Umformung des normalen Dichlorkamphers mit Chloral unter dem Einfluss des Chlors zu sein; verlängert man lange Zeit die Einwirkung des Chlors, so isolirt man nur noch diesen isomeren Körper. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome 38. pag. 8.*) C. Kr.

### Die Bestimmung der Kohlensäure in der Atmosphäre

hat J. Reiset in einer Reihe von Versuchen ausgeführt und gefunden, dass die seither allgemein für gültig gehaltene Annahme, die in der atmosphärischen Luft enthaltene Menge Kohlensäure betrage  $\frac{4 \text{ bis } 6}{10000}$  ihres Volumens, irrig ist. Die mitgetheilten Resultate sind die Ergebnisse von 220 Versuchen, die sich auf die Jahre 1872, 1879 und 1880 vertheilen und unter den verschiedensten meteorologischen Bedingungen, bei Tag und Nacht, bei Windstille, Sturm und Regen, am Ufer des Meeres, auf freiem Feld, im Wald und in Paris vorgenommen wurden.

Reiset fand einen mittleren Gehalt von 2,962 Raumtheilen Kohlensäure in 10000 Raumtheilen Luft bei 0° und 760 Mm. Barometerstand. Der grösste Kohlensäuregehalt fand sich meist bei Nebel und in der Nacht durchschnittlich mit 3,084 und der kleinste an wolkenlosen sonnigen Tagen mit 2,891 Raumtheilen Kohlensäure in 10000 Raumtheilen Luft. Ebenso zeigte sich, entgegen früherer, auch von Saussure vertretener Ansicht, im Sommer meist ein geringerer Kohlensäuregehalt wie im Winter. Eine Verminderung des Kohlensäuregehaltes nach Regen war nicht zu bemerken. In Paris wurde im Januar ein Maximum von 3,516 und Ende Mai ein Minimum von 2,913 gefunden.

Schulze in Rostock fand durch 4 Jahre lang fortgesetzte Versuche einen Durchschnittsgehalt von 2,9197 Raumtheilen Kohlensäure in 10000 Rmthln. Luft. Er befolgte anfangs ein gleiches Verfahren wie Reiset, indem er mit Hülfe eines Aspirators eine bestimmte Menge Luft durch einen Absorptionsapparat leitete, der Barytwasser enthielt. Schulze arbeitete hierbei mit je 25 Liter Luft, während Reiset zu jedem Versuche 600 Liter verwandte.

Die Barytlösung wurde vor und nach dem Durchleiten titirt und aus der gefundenen Differenz die absorbirte Kohlensäure berechnet. Schulze führte seine neueren Versuche nach dem für seinen Zweck passend geänderten Pettenkofer'schen Verfahren aus, bei dem die Kohlensäure der Luft durch eine Barytlösung gebunden und durch eine titrirte Oxalsäurelösung bis auf  $\frac{1}{30}$  Mg. genau die absorbirte Menge Kohlensäure ermittelt wird, so dass durch die erlangte grosse Genauigkeit etwaige Bedenken über die bei diesen Versuchen auf 4 Liter beschränkte Luftmenge schwinden dürfen. Die gefundene niedrige Durchschnittszahl führte jedoch zu der Vermuthung, es könne bei den Versuchen die Nähe des

Meeres bei Rostock vermindernd eingewirkt haben. Angestellte Versuche gaben hierüber keine Aufklärung.

Schlösing erklärt das Verhalten des Meerwassers in dieser Hinsicht auf die Weise, dass die in demselben suspendirten neutralen Erdalkalicarbonate, der Einwirkung kohlensäurehaltiger Luft ausgesetzt, derselben eine gewisse Menge dieses Gases entziehen und sich damit zu Bicarbonaten verbinden, die sich lösen.

Das Meerwasser enthält durchschnittlich 98,5 Mg. Kohlensäure im Liter, die grösstentheils in Bicarbonaten gebunden ist. Erniedrigt sich nun irgendwie der Kohlensäuregehalt der Luft über dem Meerwasser, so liefern die Bicarbonate die mangelnde Kohlensäure, indem sie wieder einfache Carbonate werden. Zeigt sich dann wieder in der Luft ein grösserer Gehalt von Kohlensäure, so absorbiren die neutralen Carbonate die disponible Kohlensäure und werden wieder zu Bicarbonaten. Das Meer erscheint demnach wie ein Regulator, der stets mit Erfolg bestrebt ist, den Kohlensäuregehalt der Luft auf seiner normalen Höhe zu erhalten.

Müntz und Aubin sagen in einer neueren Abhandlung, die von früheren Forschern für den Kohlensäuregehalt der Luft aufgefundenen höheren Zahlen liessen sich nur aus der Unvollkommenheit der angewandten Bestimmungsmethoden erklären und beruhten nicht auf einer Aenderung in dem Kohlensäuregehalt der Luft, der sich im Laufe der letzten 24 Jahre vollzogen hätte. Sie stellten eine Reihe von Versuchen an und benutzten hierbei einen Apparat, den sie wiederholt verbessert hatten, und der einen sehr hohen Grad von Zuverlässigkeit bietet. Ihre Methode beruht darauf, dass sie durch eine vollständig kohlensäurefreie Aetzkalklösung, mit der sie reine Bimsteinstücke tränkten, die Kohlensäure der Luft absorbiren liessen. Sie bestimmten dann das Volum der so gebundenen und wieder freigemachten Kohlensäure, da sie gefunden hatten, dass durch Wiegen ausgeführte Ermittlungen der Kohlensäure zu ungenauen Resultaten führten, da die hierbei erfolgte Gewichtszunahme nicht nur von absorbirter Kohlensäure herrührt. Sie fanden bei klarem Himmel und bewegter Luft ein Minimum von 2,70 und bei bedecktem Himmel oder Windstille ein Maximum von 3,00 Raumtheilen Kohlensäure in 10000 Rmthln. Luft. Auch sie constatirten einen grösseren Kohlensäuregehalt in der Nacht. Ihre Versuche zeigen, dass die Kohlensäure ziemlich gleichmässig in der ganzen Atmosphäre verbreitet ist und dass das Gleichgewicht in der Vertheilung der Kohlensäure sich rasch wiederherstellt, wenn es durch die Vegetation oder das Verbrennen organischer Stoffe irgendwie gestört wurde. Das Meer wirkt auch nach ihrer Ansicht wie ein grosser Vorrathsbehälter von Bicarbonaten, die, je nachdem die Spannung der Kohlensäure in der Luft sinkt oder steigt, einen Theil ihrer Kohlensäure abgeben oder Kohlensäure absorbiren.



Dumas sagt, man könne den Normalgehalt der Luft an Kohlensäure nach den Versuchen von Reiset, Schulze, Müntz und Aubin u. A. als festbestimmt auf durchschnittlich 3 Raumtheile in 10000 Rmthln. Luft annehmen. Dieser Normalgehalt kann vorübergehend durch verschiedene zufällige und locale Erscheinungen modificirt werden, so durch die Einwirkung der Thiere, der Pflanzen, des Feuers, in Zersetzung begriffener organischer Stoffe, vulkanischer Emanationen, sowie der Wirkung von Nebel und Regen, was für die Meteorologie und Hygiene von Interesse ist.

Verf. scheint es von allgemeinerem Interesse zu sein, wenn es ermöglicht werden könnte, durch gleichzeitig und mit gleichen Apparaten auf verschiedenen Punkten der Erdoberfläche den Kohlensäuregehalt zu ermitteln, wie er mit den allgemeinen Bewegungen der Atmosphäre zusammenhängt. Wäre für jetzt einmal der Kohlensäuregehalt der Luft auf der ganzen Erdoberfläche festgestellt, so liessen sich durch jährlich wiederkehrende Beobachtungen die etwaigen Veränderungen ermitteln. (*Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome 26. pag. 145, 222, 254.*)

C. Kr.

**Die Herstellung reiner Kohle für elektrische Beleuchtung**, die bekanntlich besonders gut leitend, von Wasserstoff so viel als möglich und von mineralischen Stoffen ganz frei sein soll, geschieht nach Jacquelin auf dreierlei Weise: 1) durch Einwirkung von trockenem Chlor auf weissglühende Kohle, 2) Behandeln mit schmelzendem Aetzkali oder Aetznatron oder 3) durch Eintauchen der geschnittenen Kohlenstifte in Fluorwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur.

Durch Anwendung von Chlor auf Kohle in Weissglühhitze werden Kieselsäure, Thonerde, Magnesia sowie die Alkalien und Metalloxyde reducirt, in flüchtige Chlorüre verwandelt und der in der Kohle zurückgebliebene Wasserstoff in Salzsäure umgewandelt, die mit den Chlorüren entfernt wird. Verf. lässt zunächst einen Strom trocknen Chlorgases mindestens 30 Stunden lang bei Weissglühhitze auf einige Kilogramm vorher in prismatische Stifte geschnittene Retortenkohle einwirken. Diese Arbeit hinterlässt in der Kohle zahlreiche leere Räume, die ausgefüllt werden müssen, um so viel wie möglich der Kohle ihre Dichtigkeit, ihre Leitungsfähigkeit und ihre anfängliche geringe Verbrennlichkeit zurückzugeben; man erreicht dies, indem man über den mit Chlor gereinigten weissglühenden Kohlestiften in feuerfesten Thoncylindern 5—6 Stunden lang die Dämpfe eines Kohlenwasserstoffes, nämlich des schweren Steinkohlentheeröls, circuliren lässt. Das Verdampfen dieses Kohlenwasserstoffes muss langsam geschehen, damit die Zersetzung bei der höchsten Temperatur erfolgt und derart, dass sich nur eine wenig reichliche Ablagerung von Kohle bildet, da sich sonst alle

Stifte mit einer Schicht harter Kohle bedecken würden, dicht genug um sie in einen Block zusammenzuschmelzen, der nicht zu gebrauchen wäre. Aetznatron in Eisengefäßen geschmolzen bietet ein rascheres Verfahren; es werden hierbei Kieselsäure und Thonerde in alkalische Silicate und Aluminate umgewandelt; durch Waschungen mit heissem destillirtem Wasser wird das eingedrungene Alkali mit den Silicaten und Aluminaten beseitigt; sodann durch Waschungen mit schwach salzsäurehaltigem warmem Wasser alles Eisenoxyd sammt den alkalischen Erden weggenommen und zuletzt durch einige Waschungen mit heissem destillirtem Wasser die übrig gebliebene Salzsäure entfernt. Die Reinigung der Retortenkohle durch Fluorwasserstoffsäure ist sehr einfach; sie erfolgt, indem man die geschnittenen Kohlenstifte in Fluorwasserstoffsäure bringt, die mit ihrem doppelten Gewichte Wasser verdünnt ist und sich in einem rechtwinkeligen Bleigefäße befindet, das mit einem Bleideckel versehen ist.

Nach einem Digeriren von 24 bis 48 Stunden bei einer Temperatur von 15 bis 25° wird die Kohle mit viel Wasser und dann mit destillirtem Wasser ausgewaschen, getrocknet und zum Schlusse 3—4 Stunden geglüht. Man darf nicht versäumen, bei Verwendung der Fluorwasserstoffsäure, selbst in solcher Verdünnung, sehr vorsichtig zu sein. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 6. pag. 39. Ac. d. sc. 93, 1146, 81.*) C. Kr.

**Antiseptische und antizymotische Wirkung des Salicylaldehydes.** — Diese Verbindung, früher Salicylhydrid, salicylige oder Spiroylsäure genannt, findet sich in den krautartigen Spiräen und wird nach dem Verfahren von Piria dargestellt, indem man eine Mischung von 10 Theilen Salicin, 10 doppeltchromsaurem Kali, 25 Schwefelsäure und 200 Wasser destillirt und die ölige Verbindung von dem Destillate trennt. Pierre Apéry fand, dass sich in einer wässerigen Lösung dieser Verbindung Fleisch ohne Fäulniss aufbewahren lässt, und dass einige Tropfen des Oels Harn conserviren. (*L'Union pharmaceutique 1876. pag. 82.*)

Seitdem ist beobachtet worden, dass wenige Tropfen in etwas Alkohol gelöst, einen Leichnam 3 bis 4 Tage conserviren, wenn sie in die Carotis, besser noch in den Mund gespritzt werden. Christides (*Étude sur l'hydrure de salicyle, Constantinopel*) conservirte Leichname durch solche Einspritzungen in die Backen- und Anus-Höhle. Schon vorhandene Fäulniss thierischer Körper kann vollständig gehemmt werden durch Lösungen von Salicylsäure mit Zusatz weniger Tropfen Salicylaldehyd. Lösungen desselben in Glycerin, Alkohol und Wasser sind erfolgreich als Antiseptica angewandt worden sowohl in Privatpraxis als auch in dem Kriege 1877. Ein geringer Zusatz zu Lösungen von Zinkacetat erwies sich sehr wirksam in hartnäckigen Fällen von Blennorrhagie.

Der hohe Preis dieser Verbindung ist noch ein Hinderniss ihrer ausgedehnten Anwendung. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 16. seq.*) R.

**Zur Unterscheidung des Bienenhonigs von Kunsthonig** giebt Planta Folgendes an: Zur Darstellung des Kunsthonigs dient gewöhnlich Glucose und Rohrzuckersyrup. Wird solcher Honig mit Alkohol gemischt, so fällt ein Niederschlag von Dextrin zu Boden, während ebenso behandelter Bienenhonig nur sehr trübe wird. Das sicherste Erkennungsmittel ist jedoch die Bestimmung des Zuckers: Die Menge des Traubenzuckers wird zuerst direct bestimmt, dann nach dem Kochen mit 2 procentiger Schwefelsäure. (*Deutsche Zucker-Industrie. 1882. S. 388.*) R.

**Als Mundwässer** empfiehlt Herbert Rollins im „Boston Med. and Surg. Journal“ folgende. Carbolsäure für sich allein oder mit einem Alkali verbunden kann nur selten angewandt werden, weil die Patienten dieses Mittel an andern, secreten Orten benutzt wissen. Benzoësäure, Thymol, Eucalyptusöl oder Borsäure entsprechen dem Zwecke und eines oder andere von ihnen ist jedem Patienten angenehm.

- |          |                      |             |
|----------|----------------------|-------------|
| I. Rec.  | Sodae boratis . . .  | 15 g.       |
|          | Thymol . . . . .     | 200 millig. |
|          | Aquae . . . . .      | 1000 g.     |
| II. Rec. | Sodae boratis . . .  | 15 -        |
|          | Olei Eucalypti . . . | 2 -         |
|          | Magnes. carbon. . .  | 4 -         |
|          | Aquae . . . . .      | 1000 -      |

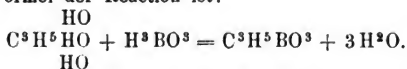
Das Oel wird mit der Magnesia verrieben, das Wasser, in welchem der Borax gelöst ist, allmählich zugesetzt und filtrirt.

Der Patient muss das Mundwasser mindestens 1 Minute im Munde behalten und es beständig durch die Zwischenräume der Zähne hin und hertreiben, so dass die Flüssigkeit mit allen leidenden Stellen in Berührung kommt, ihre saure Reaction in eine alkalische umwandelt und die an und zwischen den Zähnen vorhandenen Reste fortspült. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 378.*) R.

**Boroglycerid** ist das neue, von Professor Barff erfundene und geprüfte Antisepticum, welches er zur Conservirung aller Arten Nahrungsmittel, roher wie gekochter, empfiehlt, und das sich gut bewährt hat. Thomas D. McElhenie glaubt, dass ein so wirksames und in sich harmloses Mittel auch von Werth sein möchte zu pharmaceutischen, medicinischen und chirurgischen Zwecken und theilt mit, dass zur Zeit mehrere hervorragende Chirurgen in New-York mit der dies bezüglichen Prüfung beschäftigt seien.

Die in keiner Weise geheim gehaltene Darstellung des Mittels ist folgende: 92 Theile reines Glycerin werden auf etwa 150° C. erhitzt und 62 Theile gepulverte reine Borsäure allmählich zugesetzt. Durch Entstehen von Wasser bildet sich Dampf, und die Masse verliert an Gewicht. Die Darstellung einer Menge von 2½ Kilog. oder mehr dauert etwa einen Tag, da bei der Zähigkeit der geschmolzenen Masse der Dampf nur sehr langsam in Blasen ausfährt. Die Darstellung ist vollendet, wenn die Masse nicht mehr an Gewicht verliert und sich bei gewöhnlicher Temperatur leicht in Wasser löst.

Die Formel der Reaction ist:



Die Hydroxyle des Glycerins werden durch Borsäure ersetzt, vereinigen sich mit dem entstandenen Wasserstoff zu Wasser, das als Dampf entweicht. Es beträgt ein wenig über  $\frac{1}{3}$  der ganzen Masse oder 54 Theile in 154; die Ausbeute ist von je 92 Theilen angewandtes Glycerin 100 Procent, bestehend aus 41 Theilen Glyceryl und 59 Borsäure. Das erkaltete Boroglycerid ist fest, spröde, transparent, hell, bernsteinfarbig, mit glänzendem Bruch. Diese Angaben stimmen für das in einem Porzellankessel über directem Feuer dargestellte Präparat; die Hitze eines Wasserbades genügt nicht, um die Verbindung entstehen zu lassen. Vielleicht liesse es sich in grossem Maassstabe bereiten in zugeschraubten Kesseln und mit überhitztem Dampfe, wobei es ohne Zweifel eine hellere Farbe erhalten würde. Es ist leicht löslich in warmem Wasser, wenig löslich in Alkohol von 16° C., in 5 Theilen von 49° C., unlöslich in Aether und Chloroform von 16° C. Die starke alkoholische Lösung wird wahrscheinlich vorzüglich geeignet sein zum Imprägniren von Charpie, Wolle und Gaze zu chirurgischen Zwecken.

Wird die Verbindung im Wasserbade geschmolzen und die gleiche Gewichtsmenge Glycerin zugesetzt, so entsteht eine klare Mischung, die beim Erkalten flüssig bleibt und zu manchen Zwecken sehr bequem ist; sie beträgt 50 Gewichtsprocent des Antisepticums. Dieses Glycerol, wie es genannt werden kann, mischt sich klar mit dem gleichen Volumen Alkohol. Eine 5procentige Lösung von Boroglycerid wird nicht beeinflusst von Tannin, Eisenchlorid, Monsel's Lösung oder Mineralsäuren. Diese Punkte möchten wichtig sein bei Behandlung von Diphtherie, wobei ein antiseptischer Spray oft angewandt wird.

Wie zu erwarten, ist Boroglycerid hygroskopisch und wird an der Luft ausgesetzten Flächen bald feucht und schmierig.

Eine bequeme Art des Dispensirens ist in Kuchen von 60 g., die in passenden, geölten Gefässen geformt werden und beim Lösen in der erforderlichen Wassermenge Lösungen von gewünschtem

Procentgehalt leicht ergeben. Die Kuchen werden gleich nach dem Erkalten in Wachspapier und Zinnfolie gehüllt, um Wasseranziehen zu verhüten.

Ueber die Anwendung dieser Substanz in der Pharmacie lässt sich noch nicht viel sagen. McElhenie hat jedoch leicht faulende Substanzen, wie Eierinhalt, Fleischsaft, Gummischleim, Leim, Infusa, Decocte, Alkaloidlösungen, Fruchtsäfte damit behandelt und stets die conservirende Wirkung constatirt. Auch zum Conserviren anatomischer Präparate ist es vorzüglich und billig, ferner schrumpfen Haut und Gewebe nicht zusammen wie beim Aufbewahren in Alkohol.

Das Boroglycerid ist in Washington als „Barff's Preserving Compound“ patentirt worden. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 352—354.) R.

**Chiasamen, Chia und verwandte *Salviaspecies*.** Der Chiasamen, von welchem Hiland Flowers eine Beschreibung giebt, stammt von *Salvia hispanica* oder *Salvia Chian*, die im nördlichen Mexico wächst. Er ist klein, etwa  $\frac{1}{16}$  Zoll lang und  $\frac{1}{24}$  Zoll breit, länglich eiförmig, etwas abgeplattet, fast cylindrisch, an beiden Enden abgerundet und sich etwas verjüngend. Das dünnere Ende hat eine schmale, dunkle, einen kleinen Vorsprung bildende Linie, welche das Auge des Samenkorns ist, der Feuchtigkeit ausgesetzt sich stern- oder schuppenförmig öffnet und den Embryo hervorwachsen lässt; unterhalb dieses Auges befinden sich Oelzellen.

Das Korn ist glatt und glänzend, umgeben von einem transparenten Epithelium, und schwillt in Wasser beträchtlich auf. Die Testa ist schwärzlich grau, mit dunkelbraunen Linien gestreift, die diagonal verlaufend und getüpfelt eine hübsche bunte Oberfläche geben. Mit einem Spatel gedrückt springt sie am Hilum auf, zeigt die Cotyledonen und Oelzellen und lässt auf Papier einen Oelfleck zurück. Innen ist die Testa dunkel, graubraun, völlig glatt, glänzend und von den aussen befindlichen Streifen frei. Der Samen enthält den Embryo, mit dem Radiculum nach dem Hilum gerichtet, und eine weisse, ölige, mucilaginöse Substanz, die nicht zerlassenem Fett gleicht.

Im Wasser schwellen die Samen fast zum Doppelten ihrer natürlichen Grösse auf und geben leicht eine dicke, mucilaginöse Lösung. Bei Behandlung mit heissem Alkohol wird eine Lösung erhalten, die beim Erkalten trübe wird und an den Seiten des Gefässes weisse Schuppen mit Oelkügelchen, am Boden ein klares, blassgelbes mildes Oel absetzt. Aether nimmt dieselben Substanzen aber mit mehr weissem Absatz auf, der beim Behandeln mit einer Lösung von Quecksilber und Salpetersäure eine röthlich braune Färbung annimmt. Die Mucilago coagulirt durch mehr Chlorid-

lösung; werden die Samen in einer schwachen Eisenlösung eingeweicht, so geben sie keinen Schleim her, sondern umgeben sich sogleich mit einer geronnenen Masse; mit Jodtinctur giebt die *Mucilago* keine charakteristische blaue Färbung. Wird der weissliche Absatz der ätherischen Lösung mit Kalilösung gemischt und erhitzt, so wird er flockig. Das blassgelbe milde Oel aus der heissen alkoholischen und andern Lösungen schmeckt wie Nussöl mit einer Spur Leinöl; durch Auspressen bereitet ist es viel dunkler, jedoch etwas leichter als Leinöl, dem es sehr ähnlich ist in Geruch und Geschmack; wird das Oel lange gekocht, so wird es tief dunkelbraun und dem ebenso behandelten Leinöl noch ähnlicher. Nach Flowers' Versuchen dürfte dieses Oel dem Leinöl gleichkommen, dieses vielleicht noch übertreffen. Etwas Chiaöl in einem Schälchen mehrere Tage stehen gelassen, trocknete gut und liess einen dünnen Ueberzug zurück, wie er auch von andern ähnlichen Oelen erhalten wird.

Unverletzt sind die Samen geruchlos, zerquetscht riechen sie ölig und haben den ölig schleimigen Geschmack zermahlenen Leinsamens. Sie dienen in ihrem Stammlande vielfach zur Bereitung eines erfrischenden Getränkes für Kranke. Es wird einfach ein Esslöffel voll Samen in ein Glas kaltes Wasser gethan, und in einer halben Stunde ist der Trank fertig, der dann gewöhnlich versüsst und mit Orangenblüthenwasser schmackhafter gemacht wird. Dieses milde und kühlende Getränk ist sehr wirksam bei Fiebern, in welchen der Kranke meistens von heftigem Durste geplagt ist. Die demulcirenden Eigenschaften der Chiasamen sind sehr geschätzt; sie sind ein werthvolles Emolliens, welches den Leinsamen übertrifft und besser wirkt.

Für Injectionen in den ersten Stadien der Geschlechtskrankheiten geben sie ein sehr gutes Vehikel. Ferner ist ihre *Mucilago* brauchbar als Gurgelung oder Waschmittel bei Halsleiden, da sie die entzündeten Theile gegen den miasmatischen Einfluss der Luft schützt; endlich wird sie jetzt auch gegen Ophthalmie angewandt. Diese Samen sind einer Untersuchung wohl werth.

Die *Mucilago* darf in offenen Gefässen nicht länger als 5 bis 6 Tage stehen, da sich auf ihr ein dicker, weisslicher Schimmel bildet; das oben erwähnte Getränk wird besser täglich frisch bereitet.

Jetzt kostet Chiasamen etwa 60 Cents das halbe Kilogramm, aber durch Anbau könnte der Preis gewiss billiger werden.

John M. Maisch, der schon vor 7 oder 8 Jahren Chiasamen erhielt, giebt zu dem Vorstehenden interessante Ergänzungen.

Guibourt sagt in „*Histoire naturelle des drogues simples*“: „Wahrscheinlich um etwas *Apartes* zu haben, dessen Elemente unbekannt oder selten vorhanden sind, haben die Homöopathen oftmals Heilmittel aus fernen Ländern beschafft, welche viel bequemer

aus nächster Nähe zu beziehen waren. So ist es mit den Chiasamen, die in Mexico von einer *Salviaspecies* (*Salvia hispanica*?) producirt werden. Sie sind kleiner als Samen *Psylli*, dem sie sehr ähneln, unter dem Vergrößerungsglase erscheinen sie wie kleine Ricinussamen in Gestalt und ganzem Aussehen. — Die Abbildung, welche Gaertner von den kleinen Samen der *Salvia hispanica* giebt, stimmt vollständig mit den Chiasamen, aber Gaertner stellt diese Species zu denjenigen, welche keine mucilaginosen Früchte haben; als mucilaginos führt er an: *Salvia verbenaca*, *disermas*, *argentea*, *ceratophylla*, *aethiopis*, *urticifolia*, *canariensis* etc.“

Fast alle andern Werke über *Materia medica* führen die Chia entweder gar nicht an oder geben ihr nur zweifelhaft *Salvia hispanica* als Stammpflanze, aber Wiggers und Dorvault sprechen diesen Ursprung bestimmt aus. Die Beschreibungen, welche Gaertner, Guibourt, de Candolle, Kunth von der Pflanze geben, weichen von einander ab. Guibourt giebt an, dass aus den Samen durch Pressen ein Oel erhalten werde, welches wie Leinöl benutzt wird, da es aber selten und sehr theuer ist, so dient als „*aceite de chia*“ kaum etwas Anderes als Leinöl.

Die *Farmacopoea Mexicana* führt die Stammpflanze der Chiasamen als eine neue Specis an und sagt von ihr: „*Chia. Salvia Chian, La Llave, Chiantzotzolli, Mex.* Wächst im Central-Tafelland von Mexico und wird in verschiedenen Gegenden des Landes cultivirt. Die Samen enthalten nach *Oliva* Stärke, ein trocknendes Oel und eine dem *Traganthgummi* ähnliche *Mucilago*. Im Wasser schwellen sie beträchtlich auf und bilden in diesem Zustande mit Zucker und Citronensaft ein erfrischendes Getränk, auch dienen sie zu erweichenden Umschlägen. Ein unter das Augenlid geschobenes Samenkorn ist ein Volksmittel, um fremde Körper aus dem Auge zu entfernen.“

Ähnliche Anwendung als Volksmittel finden mancherlei mehr oder weniger schleimhaltige, glatte Samen, z. B. Leinsamen, dann die samenähnlichen Achenen einer Anzahl *Salviaspecies*. Redwood sagt von der in Mittel-Europa einheimischen *Salvia verticillata*, Willd.: „Die in das Auge gesteckten Samen werden schleimig und erleichtern die Entfernung fremder Körper.“ In ältern Werken wird angegeben, dass die kleinen Samen von *Salvia verbenaca*, *Horminum*, *viridis* und vielleicht nach anderer südeuropäischen Species zu demselben Zwecke dienen, und dass der Samen von *Salvia verbenaca* ehemals *oculus Christi* genannt wurde.

Die eigenthümliche Anordnung der weiblichen Geschlechtsorgane der Labiaten lässt ihre Frucht von dem Samen nur schwer unterscheiden. Chia ist eine Frucht, eine Achene, ein Nüsschen, etwa 2 Millimeter lang und 1,2 Millimeter breit. Das graue, braun marmorirte *Epicarpium* ist von einem transparenten *Epithelium*

bedeckt, welches in Wasser zu einem zarten Gewebe von feinen verlängerten Zellen aufschwillt.

Die in diesem Gewebe enthaltene Mucilago ist wahrscheinlich mit der von *Salvia hispanica* und *S. verticillata* identisch, welche Schmidt 1844 untersuchte und als ein Kohlehydrat bestimmte, das sich in Zucker verwandeln lässt. Die medicinischen Eigenschaften der Chia beruhen in dieser Mucilago und sind vermuthlich identisch mit denjenigen der Früchte aller *Salvias*, aus welchen Wasser nichts weiter auszieht. Die in den südlichen Vereinigten Staaten wachsende *Salvia urticifolia* verdient in dieser Hinsicht wohl dieselbe Beachtung wie die anderen Species. Es sind jetzt über 400 *Salvia*-Species bekannt, meistens einheimisch in der warmgemässigten, subtropischen und tropischen Zone, von welchen gewiss viele gute Substitute für diejenigen sein mögen, die in letzter Zeit zu verschiedenen Zwecken näher geprüft wurden.

In einer Schrift über die von den Indianern der Vereinigten Staaten benutzten Pflanzen sagt Palmer, dass *Salvia columbariae* die Chia der Mexicaner und Indianer von Arizona und Neu-Mexico sei, und in der Botanik von Californien giebt Asa Gray an, „dies ist die Chia der Ureinwohner“, auf dieselbe Species bezieht sich auch folgender Bericht von Rothrock:

„Während meines Aufenthaltes in Süd-Californien im Jahre 1875 erregte ein mehliges Präparat meine Aufmerksamkeit, welches bei den Indianern, Mexicanern und Mineralsuchern (Prospectors) in allgemeinem Gebrauche ist und chia genannt wird. Weitere Nachforschung ergab, dass es aus den Samen von *Salvia columbariae* Benth. bereitet werde. Diese werden gesammelt, geröstet und nach Sitte des Landes zwischen zwei Steinen gemahlen. Aus dem Mehle wird durch Mischen mit Wasser und Zucker eine Speise bereitet, die bald zu einer grossen, schleimigen Masse aufquillt, die das Originalvolumen um das Mehrfache übersteigt. Der Geschmack erinnert etwas an Leinsamenmehl. Man gewinnt diese Speise sehr bald lieb und geniesst sie fast wie eine Leckerei, ausserdem ist sie ungemein nahrhaft. Grosse Nachfrage nach ihr ist bei vorsichtigen Leuten, welche eine Wüste zu durchreisen haben und Wassermangel oder nur schlechtes Wasser anzutreffen befürchten. Bereitet man sie so dünn, dass sie als Getränk dienen kann, so ist dies ein Mittel, den Durst zu löschen, den Geschmack des Wassers zu verbessern und als Zusatz die benöthigte Wassermenge zu vermindern, denn in heissen Ländern trinkt man bisweilen excessiv viel Wasser und kann davon ernstlich erkranken. Als ein Heilmittel ist Chia unschätzbar bei gastro-intestinalen Störungen wegen ihrer demulcirenden Eigenschaften. Sie ist auch ein beliebtes Hausmittel zu denselben Zwecken, zu welchen Leinsamen gewöhnlich Anwendung findet, indem man ein Korn, falls es keinen Schmerz verursacht, in das Auge steckt, um durch seine



Schleimigkeit eingedrungene Körper zu entfernen. Auch als Umschlag ist Chia sehr nützlich. Archäologisch sei bemerkt, dass man Mengen dieser Samen in mehrere hundert Jahre alten Gräbern fand, so dass also der Gebrauch der Samen bis in die ältesten Zeiten zurückreicht. Nach Bancroft scheint bei den Ureinwohnern der Länder des Stillen Oceans Chianpinoli ein wie Chia von den Azteken geröstetes und gemahlenes Korn gewesen zu sein. Chia wurde von den Nahua-Racen des alten Mexico ebenso regelmässig cultivirt wie Getreide und mit diesem zusammen benutzt. Sie war in der That eine der stets gebrauchten Mehlsorten, die damals wie jetzt den allgemeinen Namen pinoli führen.

Maisch bezweifelt die Identität von *Salvia columbariae* mit *Salvia chian*, aber man muss annehmen, dass mehrere Species Früchte haben, welche winzigen Ricinussamen ähneln, und wahrscheinlich nannten die Aborigines alle derartigen schleimhaltigen Früchte chia, was folglich eine generische Bezeichnung aller *Salvia*-Früchte mit dieser Eigenschaft ist.

In der mexicanischen Zeitschrift: „*La Naturaleza*“ (1881) wird angegeben, dass Chia azul wahrscheinlich eine Varietät von *Salvia patens* Cav. ist, die im Juni, Juli und August blüht, während die gewöhnlichere chia *Salvia polystachia* Ort. ist, die vom Juni bis October blüht. Letztere ist nach Kunth strauchartig, während de Candolle sie als krautartig beschreibt. Die Chia bleibt also noch ziemlich unklar und unbestimmt. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 229 bis 234 und pag. 261.) R.

**Zu schneller Darstellung von Ung. Hydrarg. einer.**  
wandte Phil. Hogan folgende Methode an:

Alte Quecksilbersalbe	60 g.
Fett . . . . .	60 -
Quecksilber . . . .	360 -

Die alte Salbe und das Fett wurden gründlich im Mörser gemischt, das Quecksilber in drei getheilten Portionen zugesetzt und zur Beschleunigung des Verreibens während desselben je 15 Tropfen Aether hinzugefügt.

Auf diese Weise war das Quecksilber in 15 Minuten exstinguiert. Dazu kamen nun, vorher zusammengeschmolzen und colirt, 120 g. Fett und 180 g. Talg, worauf das Ganze bis zum Erkalten zusammengemischt wurde. In kurzer Zeit und mit wenig Arbeit war eine ganz gleichförmige Salbe erhalten worden. (*American Journal of Pharmacy*. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. pag. 604.) R.

(Diese längst bekannte Methode wird im anderen Welttheil aufgefrischt. Rdt.)

## C. Bücherschau.

---

**Bestand und Einrichtungen der Untersuchungsämter für Nahrungs- und Genussmittel in Deutschland und ausserdeutschen Staaten. Nebst Vorschlägen zur einheitlichen Organisation. Von Prof. Dr. J. König in Münster. Berlin 1882. Verlag von J. Springer. Preis 3 Mark.**

Der Verfasser giebt im vorliegenden Werke eine mit dem bekannten Geschick und Sammelfleiss zusammengestellte Uebersicht über den Bestand von Untersuchungsämtern oder sonstigen für die Untersuchung resp. Controle von Nahrungs- und Genussmitteln bestehenden Einrichtungen in Deutschland und ausserdeutschen Staaten. Von dem gesammelten Material ausgehend, macht er dann Vorschläge zu einer besseren Einrichtung der Untersuchungslaboratorien und zu einer einheitlichen Regelung der Lebensmittelcontrole; wenn Verf. findet, dass für eine Bevölkerung von 400,000 Menschen ein Laboratorium nöthig sei, das 16,000 Mark Einrichtungskosten und weitere 16,000 Mark an jährlichem Aufwand (jedes Laboratorium soll einen Director, zwei Assistenten und einen Diener haben) verschlingt, so wird er sich freilich behufs Realisirung seiner Vorschläge gedulden müssen. Es ist auch nicht einzusehen, warum nicht schon bestehende Laboratorien, seien es Privat- oder städtische Institute, mit wenigen Einrichtungs- und Unterhaltungskosten zu den gewünschten Untersuchungsämtern umgewandelt werden könnten. Aber nein, das geht nicht — solche Laboratorien sind durchgehends mangelhaft eingerichtet, auch darf ihnen, wie es jetzt zum grössten Theile der Fall ist, kein Apotheker vorstehen, denn diese sind „durchgehends“ ungenügend vorgebildet für Lebensmitteluntersuchungen!

Die Ueberhebung des Herrn Professors der Chemie gegenüber den Apothekern ist in den pharmaceutischen Wochenschriften schon genügsam gezeisselt worden, vielleicht hilft's.

Dresden.

G. Hofmann.

---

**Die Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers. Anleitung zur Untersuchung von Nahrungsmitteln und Gebrauchsgegenständen, so wie für hygienische Zwecke. Für Apotheker und Gesundheitsbeamte. Von Dr. Fritz Elsner. Zweite vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 79 in den Text gedruckten Holzschnitten. Hamburg und Leipzig, Verlag von L. Voss. 1882. Preis 4 Mark.**

Es sind seit dem erstmaligen Erscheinen der „Praxis des Nahrungsmittel-Chemikers“ noch nicht zwei Jahre verflossen und schon hat sich eine neue

Auflage von dem Werke nöthig gemacht. Das ist der beste Beweis für die Brauchbarkeit desselben und es erübrigt nur noch hinzuzufügen, dass die vorliegende zweite Auflage in der That wesentlich vermehrt und verbessert worden ist durch die Erfahrungen, die der Verfasser inzwischen selbst auf dem Gebiete der Nahrungsmittelchemie gemacht hat und durch alle durch die Literatur bekannt gewordenen Neuerungen, sofern dieselben wirkliche Verbesserungen bedeuten.

Das Buch ist aus der Praxis heraus für die Praxis geschrieben und kann wiederholt allen denen empfohlen werden, die sich mit der Untersuchung von Nahrungsmitteln etc. beschäftigen.

Dresden.

*G. Hofmann.*

### Heilquellen-Analysen für normale Verhältnisse und zur Mineralwasserfabrikation, berechnet von Dr. Fr. Raspe. I. Lief. Dresden, Wilh. Baensch.

Die gestellte Aufgabe entspricht einem wirklichen Bedürfniss, setzt jedoch grossen Fleiss, grosse Ausdauer und stets controlirte Rechnungen voraus. Um die Aufgabe zu verstehen, ist es nothwendig, das auch in der ersten Lieferung schon gegebene Vorwort durchzusehen. Der Verfasser will alle die bekannten oder bekanntesten Analysen von Mineralwässern 1) auf 10000 Thle. berechnen 2) auf gleich begründete Salze.

Wer je mit solchen Analysen mehr zu thun hatte, weiss, wie verschieden die Angaben lauten, auf 1 Pfund -englisch -deutsch -italienisch, so dass durch Wiedergabe in anderen Zeitschriften oft völlig unrichtige Zahlen entstehen, indem man Gramm für Grain oder Gran u. s. w., aus Versehen hinstellte. Dieselbe Verwirrung herrscht in der Bildung der Salze, welche bei dem Einen so, bei dem Anderen wieder anders gedacht wurde. Man findet z. B. Brom sehr häufig als Brommagnium oder wieder als Bromnatrium berechnet, oft die Monocarbonate angeführt an Stelle der Bicarbonate, sei es auch nur, um mehr sog. freie Kohlensäure zu erhalten u. s. w.

Die beste Zusammenstellung dieser Analysen hatte bis jetzt Hirsch gegeben, gleichfalls auf 10000 Thle. berechnet und auf entsprechende Salze für die Fabrikation künstlicher Mineralwässer. Hier soll dieselbe noch vollständiger geboten werden.

Die Salze werden nach den Löslichkeitsverhältnissen berechnet und die schwerlöslichsten vorangestellt. Hierbei hat Verf. die Kalisalze den Magnesia-salzen vorangestellt, während letztere unbedingt nach den Kalksalzen folgen sollten.

Jedenfalls zeigt das erste Heft eine sehr empfehlenswerthe Arbeit, von welcher wir nur wünschen, dass die einzelnen Zahlen, welche hier nicht controlirt werden können, völlig oder möglichst genau wiedergegeben werden mögen. Der Zeit entsprechend, hätten jedoch die jetzt üblichen Formeln gebraucht werden sollen.

*E. Reichardt.*

### Die Euganäischen Thermen zu Battaglia; von E. Mauthner und J. Klob. Leipzig, O. Wiegand. 1882.

Battaglia liegt zwischen Padua und Bologna und ist ein in neuester Zeit in den Besitz des Grafen O. Wimpfen übergegangener und sehr gut ausgestatteter Badeort der euganäischen Hügel, welche seit Alters her durch die warmen Quellen berühmt waren und benutzt werden. Sind schon Gegend und Lage, Klima,

sehr geeignet als Badeort, so entströmen bei Battaglia der Erde heisse Quellen mit 70—72° C. Wärme. Nach der von F. Schneider neu ausgeführten Analyse enthält das Wasser 23—24 Thle. festen Rückstand in 10000 Thln. und zwar die Bestandtheile der Soolquellen, vorwiegend Chlornatrium mit schwefelsaurem Kali, Chlormagnium und schwefelsaurem Kalk, wenig kohlensauren Kalk u. s. w. Die Quellen sprudeln lebhaft zu Tage und lagern Mengen von Schlamm ab, welcher wiederum zu Schlammbädern Verwendung findet. Dass dieses Vorkommen nachhaltig zur Heilung benutzt werden kann und wird, ist nach dem Angegebenen wohl leicht zu ersehen. Die Preise sind im Ganzen genommen entsprechend billig.

Dr. E. Reichardt.

**Systematischer Gang der qualitativen und quantitativen Analyse des Harns von Dr. Carl Neubauer. Achte Auflage, bearbeitet von Dr. E. Borgmann. Wiesbaden, C. W. Kreidel's Verlag. 1882.**

Dieser systematische Gang war früher direkt der Neubauer und Vogel'schen Harnanalyse beigelegt, wurde aber bei der neuen achten Auflage weggelassen. Da jedoch ein derartiger systematischer Gang zweifelsohne für sehr viele Harnanalytiker von Interesse ist, so unterzog Dr. E. Borgmann denselben einer entsprechenden Umarbeitung.

Das Werkchen ist selbstverständlich nicht für sich allein verwendbar, sondern nur in Verbindung mit vorerwähntem ausführlichem Werke, auf welches überall verwiesen wird.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

**Ueber den Werth des Spektroskopes bei der Ausmittlung organischer Gifte. Inaugural-Dissertation. Von Carl Hock, Apotheker. Bern 1882. Buchdruckerei Gebrüder Fischer.**

Bekanntlich benutzt man vielfach bei organischen Giften als chemisches Unterscheidungsmittel die Farbenerscheinungen, welche durch Einwirkung gewisser Reagentien — meist concentrirte Säuren — auf diese Stoffe hervorgerufen werden. Diese Färbungen sind jedoch häufig unter einander ähnlich und oft nicht charakteristisch genug, um zur unzweifelhaften Erkennung dienen zu können.

Verfasser stellte deshalb Versuche an, in wie weit sich Reactionen auffinden liessen, welche für die einzelnen organischen Gifte ganz specielle Absorptionsspectra liefern, und giebt nun in vorliegender kleinen Broschüre, welcher als Inauguraldissertation seitens der Berner philosophischen Facultät das „imprimatur“ ertheilt ist, eine Beschreibung derjenigen Reactionen, von welchen er charakteristische Absorptionsspectra erhalten hat.

Daran schliessen sich Tabellen, welche die Hauptergebnisse über sämtliche untersuchten Stoffe enthalten, und 4 Tafeln, auf denen die Absorptionen durch Kurven bezeichnet sind.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Ein Beitrag zur Kenntniss der antiseptischen und physiologischen Eigenschaften des Brenzkatechins. Von Arthur Masing. Dorpat, Druck von H. Laakmann's Buchdruckerei. 1882.

Vorliegende Arbeit — die Inauguraldissertation des Verfassers — verfolgt die Absicht, das Brenzkatechin auf seine antiseptischen und physiologischen Eigenschaften zu untersuchen und seine Wirkungen mit denen anderer Antiseptika, namentlich mit denen der Carbolsäure zu vergleichen. Die Untersuchungen des Verfassers führten zu folgenden Resultaten:

1) In antiseptischer Beziehung wirkt das Brenzkatechin weit energischer als die Carbolsäure.

2) In den Lösungen des Brenzkatechin trat, so lange die charakteristische Eisenchloridreaction in ursprünglicher Stärke vorhanden war, keine Pilzbildung ein; in den Carbollösungen trat Pilzbildung ein, während das Carbol noch deutlich nachzuweisen war.

Die Carbolsäure verflüchtigt sich aus ihren Lösungen in kurzer Zeit; das Brenzkatechin verflüchtigt sich nicht, ändert aber seine chemische Constitution, so dass die obige Reaction allmählich immer schwächer wird.

3) In toxischer Beziehung erweist sich das Brenzkatechin der Carbolsäure sowohl Kalt- als Warmblütern gegenüber überlegen.

4) Gegen Hühnereiweiss verhalten sich beide gleich.

5) Die lokalen Wirkungen des Brenzkatechin sind kaum nennenswerthe im Vergleich mit denen der Carbolsäure.

Schliesslich empfiehlt der Verfasser, das Brenzkatechin auch praktisch, namentlich in der Chirurgie zu versuchen.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

Sammlung stöchiometrischer Aufgaben zum Gebrauche beim chemischen Unterrichte, sowie beim Selbststudium. Nach der dritten holländischen Auflage bearbeitet von Dr. J. D. Boeke. Verlag von Julius Springer. Berlin 1882.

Vorliegendes Werkchen ist in holländischer Sprache bereits in drei Auflagen erschienen und nunmehr vom Verfasser auch in deutscher Sprache herausgegeben worden. Es lässt sich nicht leugnen, dass die Auflösung recht vieler Übungsaufgaben sehr geeignet ist, dem Anfänger in der Chemie Zweck und Principien, Ausdrucksweise und Hilfsmittel dieser Wissenschaft bestens einzuprägen.

Die hier gegebenen Aufgaben sind geschickt gewählt und sehr instructiv, und so wird dem Werkchen auch in Deutschland, zumal bei dem billigen Preise von Mark 1,40, der Leserkreis nicht fehlen.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

17. Band, 11. Heft.

## A. Originalmittheilungen.

### **Mikrochemische Reactionsmethoden im Dienste der technischen Mikroskopie.**

Von Dr. A. Tschireh.

(Vortrag gehalten auf der General-Versammlung des deutschen Apotheker-Vereins in Berlin am 6. September 1882.)

Die Ausbildung der chemischen Analyse hat, seit sie sich den praktischen Anforderungen concreter, an sie herantretender Fragen des täglichen Lebens anbequemte, eine Reihe wesentlicher Fortschritte gemacht. Die Untersuchung der Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände verlangte die Vervollkommnung bez. Neueinführung einer grossen Zahl analytischer Methoden; andere wurden durch Anpassung an die veränderten Verhältnisse für diesen neuen Zweig der angewandten Chemie passend und geschickt gemacht. Eine fernere Erweiterung erfuhren die Mittel, die dem Handelschemiker bei seinen Untersuchungen zu Gebote stehen noch durch die Einführung des Mikroskopes, eines Instrumentes, mit dessen Hilfe es möglich wurde, in vielen von den Fällen, wo uns die chemische Charakteristik im Stiche lässt, an morphologischen Merkmalen der Objekte Kriterien zu finden, die gar oft einzig und allein die gestellte Frage zu beantworten und so die streitige Sache zu entscheiden geeignet sind.

Das Mikroskop, so verbreitet es ist, ist doch lange noch nicht verbreitet genug: es giebt immer noch viele Laboratorien, die es glauben entbehren zu können, trotzdem es in der Nahrungsmittelchemie sicher das nächst der Wage wichtigste Instrument ist. Dass dies in der That der Fall ist, bedarf kaum der Begründung.

Die Charakteristik der Stärkemehle beispielsweise ist unmöglich ohne Mikroskop: ein Blick durch die Linse belehrt uns, welche Stärkeform vorliegt. Die Gespinnstfasern, ebenfalls machrochemisch nur wenig oder gar nicht unterscheidbar, lassen sich an morphologischen Merkmalen leicht erkennen und unterscheiden. Ebenso sind Verfälschungen von Kaffee, Gewürzen, Drogen, organischen Pulvergemischen und vielem Andern auf diesem Wege leicht und sicher zu eruiren. Ja selbst in den Fällen, in denen uns das Mikroskop im Stiche zu lassen schien, hat man neuerdings, durch Herbeiziehung entfernter liegender Merkmale, gerade in der mikroskopischen Untersuchung das einzige Mittel gefunden, die gestellten Fragen zu entscheiden. Wenn man hierbei zu weiterhergeholten Merkmalen greifen musste, so sind dies dann doch meist so charakteristische, dass man ihnen als Leiter getrost folgen kann und nicht Gefahr läuft, irre geführt zu werden.

So ist es bei der so schwierigen Unterscheidung von Hanf und Lein Cramer in Zürich gelungen,<sup>1</sup> in den langgestreckten, die Bastzellen begleitenden Zellen mit rothbraunem Inhalte, die der Hanf besitzt, charakteristische, untrügliche Leitzellen zu finden, so ist bei denselben Untersuchungen schon früher die differente Grösse der begleitenden Epidermiszellen als Unterscheidungsmerkmal angeführt worden und die Entdeckung Wittmack's,<sup>2</sup> dass Form und Grösse, sowie das Verhältniss von Lumen zur Wanddicke bei den Trichomen des Haarschopfes bei Weizen und Roggen genügend abweichen, um darauf eine sichere Unterscheidung beider Mehle zu gründen; ist, da besagte Haare nie gänzlich dem Mehle fehlen, und wir in der Morphologie und Grösse der Stärkekörner keine ausreichenden Anhaltspunkte gewinnen können, von wesentlicher Bedeutung geworden zur Entscheidung der Frage ob in einem gegebenen Falle Weizen- oder Roggenmehl vorliegt.

Das letztere ist ein Fall, in dem uns die chemische Prüfung so gut wie ganz im Stiche lässt, denn die so viel besprochene Kleberprobe wird man doch wohl nicht als zuverlässig betrachten wollen.

---

1) Drei gerichtliche mikroskopische Expertisen betreffend Textilfasern. Programm des schweizerischen Polytechnikums (Zürich) 1881/82.

2) Sitzungsberichte des botan. Ver. d. Prov. Brandenburg 1882. pag. 4. (Referat Archiv 1882. Juniheft.)

Die schnelle Charakteristik vorliegender Gemische, namentlich die Entscheidung der Frage, ob organische Substanzen beigemengt sind und welche, lässt sich, da die letzteren meist sehr charakteristische morphologische Verhältnisse besitzen, mit Hilfe des Mikroskopes leicht bewerkstelligen. Aber auch auf rein chemischem Gebiete besitzen wir in dem Instrumente ein wesentliches Hilfsmittel. Die Haematinreaction, die entscheidende für Blutflecke, die Unterscheidung der Bestandtheile der Harnsedimente, des Chinins und Cinchonins, ja des Strychnins und Atropins gelingt leicht unter dem Mikroskop, da charakteristische Krystallformen und Formgruppen ein sicheres Erkennen leicht ermöglichen.

Diese wenigen Beispiele mögen genügen, sie könnten beliebig vermehrt werden. Ihnen werden sicher, wenn das Mikroskop sich erst völlig auch in der Chemie eingebürgert hat, viele neue hinzugefügt werden können.

Nachdem man die Vortheile erkannt hatte, die das Mikroskop in der Hand des Nahrungsmittelchemikers erlangen kann, war es nur ein Schritt weiter, den man that, als man versuchte auch die chemischen Aenderungen Schritt für Schritt unter der Linse zu verfolgen. Die ersten Untersuchungen „mikrochemischer“<sup>1</sup> Natur wurden freilich in rein wissenschaftlichem Interesse unternommen, wie ja die meisten Fortschritte unserer Technik in der reinen Wissenschaft wurzeln und nur besonders entwickelte, zu bestimmten Zwecken praktisch verwerthbar gemachte Errungenschaften derselben sind. Jedoch schon frühzeitig wurde auf die praktische Verwerthbarkeit mikrochemischer Reactionsmethoden hingewiesen.

Die Ausbildung mikrochemischer Reactionsmethoden ist auf das Bestreben zurückzuführen, die stoffliche Beschaffenheit ganzer Gewebe, einzelner Zellen, ja der einzelnen Bestandtheile einer Zelle kennen zu lernen und fusst zunächst auf charakteristischen, leicht durch das Mikroskop constatirbaren Farbenercheinungen. Das Gebiet der makrochemischen Reactionen umfasst demnach etwa nur das, was man in der makrochemischen Analyse „die Farbenreactionen“ nennt. Wie man hier die Farbenercheinungen und Veränderungen im Reagirglase, so studirt man dieselben dort auf dem

---

1) Der Name Microchemie ist zuerst von J. W. Döbereiner gebraucht worden (zur mikrochemischen Experimentirkunst. II. Th. Jena 1821).



Objectträger unter gleichzeitiger Beobachtung mit der Linse. Es ergibt sich daraus, dass ein Object erst dann für eine mikrochemische Reaction tauglich und geschickt ist, wenn es überhaupt in einem für mikroskopische Beobachtungen geeigneten Zustande vorliegt, d. h. wenn man es mit dünnen Schnitten, Pulvern oder fein zerfaserten Geweben zu thun hat.

Die Vornahme mikrochemischer Reactionen selbst bietet keine Schwierigkeiten. Nachdem das auf seine stoffliche Beschaffenheit zu prüfende Object eingestellt ist, bringt man mit Hilfe eines Glasstabes einen Tropfen des Reagenzes auf den Objectträger und lässt denselben, während man das Object unausgesetzt beobachtet, vorsichtig dazu treten. So gelingt es leicht, sowohl physikalische Veränderungen, wie Quellung, Contraction, Veränderung des Lichtbrechungsvermögens, als chemische, wie beginnende Färbungen, Entweichen von Gasblasen, Auflösung oder Zerstörung schnell und sicher unmittelbar zu constatiren. Verhältnissmässig wenige Reactionen erfordern mehrere Operationen, alle dagegen einige Geschicklichkeit, besonders wenn es sich um kleine leicht aus dem Gesichtsfelde fortschwimmende Objecte handelt. —

Die von Stromeyer entdeckte Jodstärkereaction, die an Schärfe mit der Schwefelsäure-Barytreaction wetteifert, wenn nicht dieselbe sogar noch übertrifft, war auch die erste mikrochemische Reaction, die man unter dem Mikroskope vornahm. Durch sie gelangte man schon frühzeitig zu einer Einsicht in die topographische Vertheilung der Stärke und lernte die Zellen und Zellcomplexe kennen, in denen dieser Reservennährstoff vorkommt und die Wege, auf denen er wandert. So finden sich denn schon in den Lehrbüchern aus dem zweiten Viertel dieses Jahrhundert über diesen wichtigen Punkt im Allgemeinen richtige Angaben. Die Entdeckung der Stärke in den Chlorophyllkörnern durch Sachs datirt freilich in eine etwas spätere Zeit.<sup>1</sup>

Ueberhaupt war es die Jodreaction, die mehr oder weniger modificirt, lange ausschliesslich die Forscher, welche sich mit Mikrochemie beschäftigten, in Anspruch nahm. Schleiden,<sup>2</sup> Nä-

---

1) Pringsheim's Jahrb. für wissenschaftl. Botanik 1863. III. p. 100. Die Methode des Nachweises der Stärke in Chlorophyllkörnern wurde später von Böhm verbessert.

2) Wiegmann's Archiv 1838. p. 39. 59. (u. vermischte Schriften).

geli,<sup>1</sup> Mohl,<sup>2</sup> Sachs,<sup>3</sup> Hofmeister,<sup>4</sup> Meyen,<sup>5</sup> haben sich mit der Jodreaction, namentlich soweit sie sich auf die Zellmembranen erstreckt, beschäftigt, und das Chlorzinkjod und die Jodschwefelsäure als Reagentien in die Microchemie eingeführt. Ihren Untersuchungen verdanken wir die Unterscheidung reiner Cellulose von verholzten Membranen, die Kenntniss der Interzellulärsubstanz, sowie eine schärfere chemische Charakterisirung der Cellulose überhaupt.

Die Chlorzinkjodreaction, durch welche reine Cellulose violett gefärbt, und die Jodschwefelsäurereaction, durch welche dieselbe unter intensiver Blaufärbung gelöst wird, gehören zu den wichtigsten mikrochemischen Reactionen. Die erstere wurde von Nägeli und Mohl,<sup>6</sup> die letztere von Schleiden<sup>7</sup> entdeckt. In ihnen besitzen wir sehr leicht anwendbare Mittel, vegetabilische Fasern von thierischen zu unterscheiden, denn nur pflanzliche Membranen zeigen die soeben angeführten Eigenschaften und auch diese nur mit einiger Einschränkung. So müssen verholzte d. h. mit Lignin inkrustirte Membranen vor der Behandlung mit den genannten Reagentien erst einer Maceration mit Salpetersäure, Alkalien oder Schultze'scher Macerationsflüssigkeit unterworfen werden, welche Behandlung die s. g. inkrustirenden Substanzen entfernt. Erst dann tritt die reine Cellulosereaction klar hervor.<sup>8</sup> Verholzte und verkorkte Membranen werden durch Chlorzinkjod gelb, verkorkte durch Jodschwefelsäure dunkelgelb gefärbt, ohne

---

1) Sitzungsberichte der Münchener Academie 1863. pag. 383 und das Mikroskop 1877. p. 473 und 474.

2) Vermischte Schriften 1845. p. 335.

3) Pringsheim's Jahrbücher III. 1863.

4) Handbuch der physiolog. Botanik I. Pflanzenzelle 1867. p. 252 u. 387.

5) Untersuchungen über den Inhalt der Pflanzenzellen. Berlin 1828. p. 21.

6) Nägeli, Verhalten der Zellhaut zum Jod, Sitzungsber. der bayrischen Akad. der Wissenschaften. München 1863. p. 383. Mohl, blaue Färbung der vegetabilischen Zellmembran durch Jod. Flora 1840.

7) Schleiden machte die Entdeckung, wie ich einer freundlichen Mittheilung seitens des Herrn Prof. Reichardt-Jena entnehme, dadurch, dass er einen Tropfen Jodlösung vom Objectträger mittelst eines Leinwandlappens absaugte, an den vorher conc. Schwefelsäure gekommen war.

8) Wiesner, (Rohstoffe des Pflanzenreiches) hat das Verhalten der vegetabilischen Fasern gegen Jod-Schwefelsäure zusammengestellt (l. c. pag. 300); man vergleiche auch hierzu: Reissek, Die Fasergewebe des Leines, des Hanfes, der Nessel und Baumwolle. Denkschriften der Wiener Akademie 1852, (m. XIV Taf.)

dass Lösung eintritt. Letztere Reaction ist für den Kork so charakteristisch, dass sie überall, wo sie auftritt, ein untrügliches Zeichen für suberinhaltige Membranen ist.

Eine gleichfalls nur an reiner<sup>1</sup> vegetabilischer Cellulose bemerkbare Reaction ist die Auflöslichkeit in Kupferoxydammoniak. Diese höchst charakteristische Reaction, von E. Schweizer<sup>2</sup> in Zürich entdeckt und beschrieben, wurde dann namentlich zunächst von Cramer<sup>3</sup> weiter verfolgt, der besonders die eigenthümlichen Formveränderungen beschrieb, die bei der Quellung an den Bastzellen oder Trichomen zu beobachten sind. Schweizer empfahl unterschwefligsaures Kupferoxydammoniak. Es zeigte sich jedoch bald, dass auch schwefelsaures Kupferoxydammoniak, oder Kupferoxydammoniak die gleichen Dienste thut, und so kann man sich denn das Reagenz entweder in der Weise bereiten, dass man Kupferdrehspähne mit conc. Ammoniak digerirt, oder indem man eine conc. Lösung von Kupfersulfat so lange mit Ammoniak versetzt, bis sich das ausgeschiedene Hydrat wieder gelöst hat oder schliesslich durch Auflösen von Kupferoxydhydrat in der nöthigen Menge Ammoniak, unter Vermeidung eines Ueberschusses an letzterem.

Nächst den Jodreactionen und dem Cuoxam. war es vornehmlich die Methode Schultze's zur Isolirung einzelner Gewebs-elemente, die einen neuen Fortschritt in der Ausbildung der mikrochemischen Reactionen bezeichnet. Das Schultze'sche Macerationsverfahren, das darin besteht, das man die Gewebe mit Salpetersäure und chloresurem Kali entweder nur in der Kälte behandelt oder kurze Zeit damit kocht<sup>4</sup> und das den Zweck verfolgt,

1) Verholzte Membranen lösen sich nicht in Cuoxam.

2) Vierteljahrsschrift d. naturf. Ges. in Zürich. II. Bd. 1857. Erdmann, Journ. f. pract. Chemie. Bd. 67. p. 430. Erdmann, Journ. f. pract. Chemie. Bd. 72. p. 109.

3) Vierteljahrsschrift der naturf. Ges. in Zürich. III. Bd. p. 1. Ferner erwarben sich Verdienste um die Anwendung dieses Reagenz: Frémy (Journ. de pharm. et chim. Tom. 36), Kabsch (Pringsheim's Jahrbücher. III. p. 357, Entgegnung auf Frémy's Untersuchungen), Epstein (de conjunctioe cellulosee cum cupro oxydato, Dissertatio Breslau 1860) u. A.

4) Letzteres ist nur bei sehr alten, stark verholzten Geweben nothwendig. — Es ist vielleicht von Interesse, dass es der jetzige Vorsitzende des deutschen Apothekerver. Herr Dr. Brunnengräber war, der, wie ich einer freundlichen Mittheilung seitens desselben entnehme, diese Entdeckung machte, während er in Schultze's Laboratorium arbeitete.

die einzelnen Zellen durch Auflösung der Mittellamelle zu isoliren, steht gewissermaassen in der Mitte zwischen makro- und mikrochemischen Reactionen.

Schon ziemliche Zeit vorher (1848) hatte Pringsheim die Salpetersäure zu demselben Zwecke empfohlen, sein Vorschlag blieb jedoch, da die Publication wenig zugänglich (es war seine lateinisch geschriebene Dissertation<sup>1)</sup>), unbeachtet und erst das verbesserte Brunnengräber-Schultze'sche Macerationsverfahren fand Anklang und Annahme. Dieses Verfahren kann in der technischen Mikroskopie sehr ausgedehnte Anwendung finden, da der Nahrungsmittelchemiker sehr oft in eine Lage kommt, wo es ihm wünschenswerth erscheint, die einzelnen Elemente grösserer Gewebspartieen einer speciellen gesonderten Untersuchung zu unterwerfen. Es ist dabei jedoch zu beachten, dass man Messungen der Wanddicke oder des Gesamtquerschnittes z. B. an Bastzellen nach der Maceration nicht als maassgebend betrachten darf, da durch das Reagens sehr erhebliche Quellungen an den Membranen eintreten, worauf namentlich Wiesner<sup>2</sup> oft und nachdrücklich aufmerksam macht. Ausserordentlich brauchbar ist es z. B. zur Isolirung des eigenthümlich gestalteten von Bengt-Jönsson<sup>3</sup> nach ihrer eigenthümlich strahlig-verzweigten Form, Ophiurenzellen genannten Sclerenchymzellen z. B. in den Blättern des Thee, die zwar einer Anzahl Camilien<sup>4</sup> eigenthümlich sind, den beliebten Verfälschungsmitteln des Thees jedoch gänzlich fehlen; ferner zur Isolirung der einzelnen Bastzellen aus vegetabilischen Geweben, die aus mehr oder weniger zusammengesetzten Bastzellbündeln bestehen (Hanf, Flachs u. A.).

Neben der Isolirung der Zellen besitzt das Reagenz die sehr werthvolle Eigenschaft auch die stark färbenden Inkrustationen der Zellmembranen und Zellinhalte sowohl unveränderter (Zimmt, Chinarinden) als gerösteter Objecte (Caffee), über deren chemische Beschaffenheit wir noch sehr im Unklaren sind, aufzulösen und die Präparate daher aufzuhellen — ein Umstand, der bei der Untersuchung z. B. von Caffee sehr ins Gewicht fällt.

---

1) N. Pringsheim, de forma et incremento stratorum crassiorum in plantarum cellula observationes quaedam novae, Dissertatio berolinensis 1848.

2) Die Rohstoffe des Pflanzenreiches.

3) Bidrag till Kännedomen om bladets anatomiska byggnad hos Proteacerna. Lund 1880. pag. 49.

4) Ich fand sie unter anderen auch bei der gewöhnlichen Camelia japonica.

Uebrigens bewirkt Ammoniak und Kalilauge dasselbe. Leider kann man jedoch nach allen diesen Behandlungsmethoden Messungen an den Objecten nicht mehr anstellen, doch genügt ja meistens die Kenntniss der morphologischen Verhältnisse — bei einzelnen Objecten freilich, wie z. B. bei den Gespinnstfasern, sind Messungen, sowohl des Querdurchmessers als der Wanddicke, unerlässlich. In diesen Fällen muss man zu einem Zerfasern der Objecte mittelst der Nadel unter dem Präparirmikroskop seine Zuflucht nehmen.

Ein mikrochemisches Reagenz von hervorragender Bedeutung ist ferner das Kalihydrat<sup>1</sup>. Ich habe schon soeben erwähnt, dass man das Reagenz zur Klärung der Gewebe mit gutem Erfolge verwenden kann. Während die Histologen damit ganze Gewebe, ja sogar ganze Organe (Embryonen, Blätter, Stengel etc.) durchsichtig und zur Beobachtung geeignet machen, spielt dieses Reagenz eine noch wichtigere Rolle in der technischen Mikroskopie zur Klärung gerösteter Gemische (z. B. Caffee), die, falls sie mittelst der Schultze'schen Macerationsflüssigkeit nicht genügend sich klären liessen, durch Behandlung mit Kalilauge leicht den nöthigen Grad der Durchsichtigkeit erhalten können. Man verfährt dabei entweder nach der von Hanstein angegebenen Methode<sup>2</sup>: successives Behandeln mit Kalilauge und Essigsäure und Einlegen in Glycerin, oder verwendet eine alkoholische Kalilösung, den sog. Russow'schen Kalialkohol<sup>3</sup>, welch' letzterer den Vorzug besitzt, dass in ihm die Membranen nicht so unförmlich aufquellen, wie in reiner Kalilauge.

Durch successives Behandeln mit Kalilauge, Essigsäure und Jod ist es Böhm gelungen, in gefärbten Körnern (Chlorophyllkörpern) noch sicherer, als dies bei vorheriger Anwendung von Alkohol möglich war, kleine Mengen von Stärkeeinschlüssen nachzuweisen, die bisher der Beobachtung entgangen waren.

---

1) Specielle Angaben über die Anwendung dieses Reagenz, wie der meisten sonst in der Mikrochemie verwendeten, finden sich in dem kleinen Schriftchen Poulsen's, *Botanische Mikrochemie*, eine Anleitung zu phytohistologischen Untersuchungen, Deutsch von C. Müller, Cassel 1881. Es ist dies die vollständigste Zusammenstellung der bis jetzt angewendeten mikrochemischen Reagentien die wir besitzen.

2) Die Scheitelzellgruppe im Vegetationspunkt der Phanerogamen 1868.

3) *Mémoires de l'Académie de St. Petersburg. Série VII. Tome XIX.* pag. 15. Anm.

Einer der glänzendsten Erfolge der Mikrochemie ist die von Sachs<sup>1</sup> für pflanzenphysiologisch-histologische Untersuchungen angewandte Trommer'sche Zuckerprobe, bei der ja das Kalihydrat ebenfalls Verwendung findet. Sachs hat gezeigt, dass man mit Hilfe der mehr oder weniger zu modificirenden Trommer'schen Zuckerprobe direct unter dem Mikroskop Rohrzucker, Traubenzucker, Dextrin, Gummi und Eiweisssubstanzen in jeder einzelnen Zelle nachweisen, von einander unterscheiden und den Zuckergehalt ganzer Gewebspartien mit einiger Uebung sogar quantitativ schätzen kann. Man verfährt dabei folgendermaassen. Man taucht die Schnitte zunächst in Kupfersulfatlösung, wäscht sie mit Wasser vorsichtig ab und kocht sie kurze Zeit mit verdünnter Kalilauge. In den traubenzuckerhaltigen Zellen findet sich alsdann der charakteristische Kupferoxydulniederschlag, die Rohrzuckerzellen sind blau, die Eiweisssubstanzen violett gefärbt. Die Reaction erfordert freilich einige Uebung, da einerseits, wenn das Kupfersulfat nicht genügend ausgewaschen war, schwarzes, das rothe  $\text{Cu}^2\text{O}$  verdeckende Kupferoxyd sich niederschlägt, andererseits aber, wenn man das Auswaschen zu lange fortgesetzt hatte, der leicht diffundirende Zucker die Zellmembran endosmotisch durchdringt, in das Waschwasser austritt und dann nicht mehr am Orte seines natürlichen Vorkommens nachgewiesen werden kann. Doch steht zu erwarten, dass wir durch weitere Ausbildung dieser Methode der so wichtigen Wanderung des Zuckers, auf die eine grosse Anzahl von Erscheinungen im Stoffwechselprocesse zurückzuführen sind, auf die Spur kommen werden. Die Wichtigkeit dieser Reaction auch für physiologisch-pharmacognostische Untersuchungen liegt auf der Hand und werden sich durch dieselbe auch gar manche Fragen technischer Natur sicher und leicht entscheiden lassen. Dass aus allen diesen Untersuchungen in letzter Instanz die Zuckersfabrikation den Nutzen ziehen wird, ist mit Sicherheit vorauszu-  
sehen.

Die eigenthümliche rothe Färbung, die gerbstoffhaltige Zellen mit Kalilauge annehmen, führt naturgemäss auf die Gerbstoffreactionen überhaupt.

---

1) Ueber einige neue mikroskopisch-chemische Reactionsmethoden. Sitzungsberichte der Wiener Academie, XXXVI, No. 13. (1859) bezüglich der Details muss ich auf diese Arbeit verweisen.

Die spezifische Färbung der Gerbstoffe mit Eisensalzen ist bekannt. Sie ist vielleicht „überhaupt die allererste chemische Reaction“,<sup>1</sup> denn, schon Plinius bekannt (histor. natur. 34 B.), wurde sie allgemein im Alterthum verwendet, „um Verfälschungen des Grünspans mit Eisenvitriol zu entdecken.“ — Chlorzinkjod färbt die Gerbstoffe roth oder violett, Kalibichromat rothbraun. —

Es würde viel zu weit führen, wollte ich alle die Reagentien aufführen, die bereits in der Mikrochemie Anwendung gefunden haben.<sup>2</sup> An die schon angeführten reiht sich beispielsweise das grosse Capitel der Tinctiionsmittel, dessen Ausbildung wir namentlich der thierischen Gewebelehre verdanken. Die Tinctiionsmittel, unter denen wir auch die Farbstoffe neuesten Datums vertreten finden, sind bekanntlich in den durch die Entdeckung der pathogenen Spaltpilzformen so wichtig gewordenen Bacterienuntersuchungen überaus wichtige Hilfsmittel geworden, um die äusserst kleinen farblosen und hyalinen Spaltpilze leicht der Beobachtung zugänglich und von Eiweissgerinsel unterscheidbar zu machen.

Viele, ja vielleicht die meisten der bis jetzt bekannten mikrochemischen Reactionen sind freilich auf Körper zurückzuführen, die chemisch so gut wie gar nicht charakterisirt sind, von denen wir eben nur die eigenthümlichen Farbenveränderungen kennen, die sie bei Zusatz eines bestimmten Reagenz erleiden, ebenso wie wir über die Natur der in den Reactionen gebildeten gefärbten Körper meist noch absolut im Unklaren sind: da bleibt den Forschungen der reinen Chemie noch ein grosses Gebiet. Für die Anforderungen der technischen Mikroskopie genügte zunächst die Kenntniss der Farbenveränderungen, die man bei bestimmten Reagentien mit dem Mikroskop an circumscribten Stellen oder an dem ganzen Objecte beobachten kann.

Aber so viele und brauchbare mikrochemische Reactionen wir schon besitzen, so bleibt doch ein grosses Gebiet, welches noch zu bebauen ist, übrig, und steht wohl zu erwarten, dass wir bei weiterer Vervollkommnung und Verbesserung der vorhandenen Methoden und Einführung neuer viele und schöne neue Entdeckungen machen werden, die von grösster Wichtigkeit, sowohl für die reine Wissenschaft, wie für das praktische Leben sein können.

1) Poulsen l. c. p. 69.

2) Interessenten verweise ich auf das interessante Werkchen Poulsen's.

Ich erwähne hier nur das neuerdings von Löw und Bokorny<sup>1</sup> eingeführte Reagenz auf lebendes Protoplasma, das trotzdem es das, was es zu leisten versprach, freilich nicht leisten zu wollen scheint,<sup>2</sup> nämlich ein „Reagenz auf Leben“ zu sein, das aber doch sicher zur Auffindung mancher neuer Thatsachen führen wird. Sodann den Umstand, dass es mir neuerdings geglückt ist,<sup>3</sup> auch bezüglich der Verbreitung des Salicins einige interessante Details auf mikrochemischen Wege aufzufinden.

Wir werden, wenn die vielen Lücken, die die Mikrochemie jetzt noch besitzt, leidlich ausgefüllt sein werden, wie man jetzt von einer „chemischen Analyse“ spricht, später von einer „mikrochemisch-mikroskopischen Analyse“ sprechen können, deren Methode ebenso sichere Resultate liefern wird, wie die sind, welche uns die makrochemische Analyse jetzt liefert.

Zu einer vollständigen mikroskopischen Analyse gehört aber in vielen Fällen auch eine Kenntniss der mikrophysikalischen Untersuchungsmethoden mittelst des Mikrospectraloculars und des Polarisationsmikroskopes die seit ihre Anwendung (namentlich von Valentin)<sup>4</sup> für praktische Zwecke befürwortet wurde, schnell zu wichtigen Hilfsmitteln der Analyse der Nahrungsmittel und Gebrauchsgegenstände geworden sind. Ob ein Pulver krystallinisch oder amorph ist, lässt sich mittelst des Polarisationsmikroskopes, ob eine Lösung Chlorophyll oder verwandte Farbstoffe enthält, mittelst des Spectraloculars sofort mit grösster Leichtigkeit nachweisen. Zur Vervollständigung, Ergänzung resp. Verificirung der auf makro- und mikrochemischem Wege gefundenen Untersuchungsergebnisse werden auch die mikrophysikalischen Hilfsmittel in der Hand der Kundigen stets gewichtige, oft entscheidende Argumente in allen den Fällen liefern, wo ihre Anwendung durch die Natur der Sache indicirt ist. —

Wenn es sich aber darum handelt zu entscheiden, wer so recht eigentlich berufen ist, den Ausbau dieses ganzen neuen Wis-

---

1) Die chemische Ursache des Lebens, theoretisch und experimentell nachgewiesen. München 1881.

2) Vergl. Kraetzschmar, das Reagens auf Leben. Bot. Zeit. 1882, 40; auch ich habe s. Z. mehrere Bedenken dagegen geäussert (Pharm. Zeit. 1882. April), die ich auch jetzt noch aufrecht erhalte.

3) Die Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

4) Der Gebrauch des Spectroskopes zu physiologischen und ärztlichen Zwecken. Leipzig 1863.



senszweiges der Mikrochemie vorzunehmen, so möchte ich mich unbedingt dafür entscheiden, dass es wiederum der Apotheker ist, der hier Hand anzulegen von Hause aus berufen ist. Zu mikrochemischen Forschungen sind gleicherweise botanische und chemische Kenntnisse erforderlich. Bei der jetzt nothwendig gewordenen hochgradigen Differencirung der Wissenschaften ist es selten geworden, dass ein einzelner zugleich Chemiker und Botaniker ist. Der Apotheker muss beides bis zu einem gewissen Grade von Hause aus sein, er wird also, wie er vermöge seiner Beziehungen zu den Handelsverhältnissen der Pharmacognost καὶ ἑξοχῆς ist, auch die mikrochemischen Forschungen mit grösstem Erfolge betreiben — wahrlich, das Gebiet ist ein dankbares und verspricht reiche Ernte an praktisch wichtigen Methoden, deren Entdeckung den alten wissenschaftlichen Ruhm der deutschen Pharmacie wiederherstellen kann und wird.

## Untersuchungen aus dem pharmaceutischen Laboratorium in Gröningen.

### Zur quantitativen Bestimmung der gesammten Alkaloide der Chinarinde.

Von H. Meyer, Assistent am pharmaceutischen Laboratorium in Gröningen.

(Schluss.)

Die höchste nach der Methode de Vrij erhaltene Ausbeute (4,60 %) beträgt also noch 0,8 % weniger als die mit meiner Kalk-Alkoholmethode erhaltene (5,4 %). Das Deficit wird, jedenfalls zum grössten Theil, in den Deplacirresten aufzufinden sein; diese wurden daher in einen tarirten Kolben gebracht und mit 10 g.  $\text{CaH}^2\text{O}^2$  nebst 170 C. C. Alkohol von 90 % während einer Stunde gekocht. Nach Abkühlung wurde gewogen; das Gewicht betrug nach Subtraction der Kolbentara

= 161,9 g.

von diesem war feste Substanz      25,0 -

Gewicht der Flüssigkeit      136,9 g.

In eine Schale wurden 80 g. abfiltrirt und nach Vermischung mit 20 C. C.  $\text{H}^2\text{SO}^4$  von 1 %, wie oben behandelt.

1. Ausschüttlung = 47 mg.,

2.                -                = 5        -

---

 Total 52 mg.

In den 136,9 g. sind also noch vorhanden:

$52 \times \frac{136,9}{80} = 89 \text{ mg.}$   $8,9 \times \frac{1,145}{15} = 0,68 \%$  in der absolut trocknen Rinde.

Bei einer folgenden Analyse, wobei 4,61 % gefunden wurde, wollte ich die Deplacirreste auf eine andere Weise untersuchen, namentlich durch Erwärmung mit verdünnter Salzsäure. Es ist nach Dr. de Vrij bekannt, dass verdünnte Salzsäure in der Wärme mehr Alkaloid als in der Kälte auflöst, dennoch wird in der Kälte macerirt, um weniger Pectinstoffe in Auflösung zu bringen. Deshalb wurden die Deplacirreste auch mit warmer Salzsäure behandelt, nach Digestion noch warm filtrirt und wie oben ausgeschüttelt. Das Gemenge blieb längere Zeit ganz milchig, nicht die geringste Abscheidung wurde beobachtet; endlich nach 24stündlichem Stehen unter wiederholtem Umschwenken klärte es sich wenigstens theilweise und schliesslich einen Tag später so vollständig, dass Proben entnommen werden konnten. In den obersten Schichten der dunkelrothen Flüssigkeit liess sich eine gallertartige Absonderung erkennen, offenbar die von Dr. de Vrij erwähnten Pectinstoffe, welche die Ausschüttlung sosehr erschweren. —

Nach drei Ausschüttlungen wurden 40 mg. Alkaloid gefunden, correspondirend mit:

$$0,4 \times \frac{1,145}{1,5} = 0,3 \%$$

Die nun mit warmer Salzsäure behandelte Rinde wurde vorsichtig getrocknet und noch mit Kalk-Alkohol behandelt, wodurch noch 38 mg. = 0,29 % Alkaloid gefunden wurde. Der Totalgehalt bei der Analyse ist also:  $4,61 + 0,3 + 0,29 = 5,2 \%$  bei der vorhergehenden:  $4,6 + 0,68 = 5,28 \%$ .

Die Methode wurde ferner auch bei Calisaya- und brauner Chinarinde verwendet; es genügt jedoch die Resultate zu erwähnen. Cort. cinch. calis. enthielt, nach meiner Kalk-Alkoholmethode analysirt: 4,6 %; Cort. cinch. officin.: 6,57 %; beide lieferten nach der Methode de Vrij respect.: 3,86 % (a) und 5,85 % (a). In

den Deplacirresten wurden zurückgefunden bei der Cort. cinch. calis. 0,57 % (b), bei der braunen Rinde 0,62 % (b).

Die Methode de Vrij ist demnach zeitraubend, währt wenigstens 5 Tage und liefert zu wenig Alkaloid. Dr. de Vrij hält eine vollständige Ausziehung der Alkaloide für unmöglich und ausserdem auch nicht für nothwendig, wenn nur Resultate erzielt werden, welche bei den verschiedenen Analysen einer und derselben Rinde übereinstimmen. Dies kann nicht genügen; aus dem Vergleiche der obenbenannten, den Gehalt von Cort. cinch. calis. und Cort. cinch. offic., nach der Methode de Vrij, andeutenden Zahlen (a) mit den sub b genannten, welche die zurückgebliebene Menge Alkaloid angeben, ist zu entnehmen, dass bei

Cort. cinchon. calis. zurückgeblieben ist: kaum  $\frac{1}{7}$   
 und bei - - offic. - - noch nicht  $\frac{1}{10}$   
 und somit diese Fehler auch nicht im gleichen Verhältnisse stehen zum wahren Gehalte. Diese Uebereinstimmung wird auch bei der nicht modificirten Methode von Prollius erhalten, welche in 3 Analysen respect. 6,35, 6,28 und 6,36 % ergab, also sehr gut übereinstimmende; und dennoch wird Niemand behaupten wollen, dass die Methode gut ist, wenn er wie oben findet, dass etwa 2 % der 6 % auf Rechnung von Unreinigkeiten kommen und dass mehr als 1 % an Alkaloiden in der Rinde zurückbleibt.

Die Methode von Eykman<sup>1</sup> ist die folgende: Man nimmt eine aus 15 C.C. Chloroform und 4 C.C. Acid. acetic. glaciale bestehende Macerationsflüssigkeit, womit das feine Chinapulver in einem von unten fein ausgezogenen und dort mit einem Tropfen Zupfleinwand versehenen Reagirröhrchen tüchtig vermischt und 1 bis 3mal 24 Stunden in Contact gelassen wird. Nach dieser Zeit (24 Stunden sind genügend) bricht man das unterste, scharf ausgezogene Ende ab, lässt vollkommen abfließen und deplacirt dann mit Alkohol von 98 %. Das auf einem Wasserbade schnell zu einem dicken Extracte eingedampfte Percolat wird unter gleichzeitiger Erwärmung mit 5 C.C. Salzsäure von 10 % abgerieben, nach Abkühlung mit einer gleichen Menge Wasser vermischt, in einem Scheidetrichter filtrirt, abgewaschen und ausgeschüttelt (wenn es nöthig ist, fügt Eykman hinzu, wird der Filterinhalt nochmals mit

1) Haaxman's tydschrift. pag. 131. v. Jahrgang 1881.

Salzsäure abgerieben etc.). Verfasser bekam mit diesem Verfahren Resultate, welche mit denen seiner Schwefelsäure Kalk-Alkohol-methode übereinstimmen. Wenn man berücksichtigt, dass nach Eykman's Angabe, die Deplacirung 4 Stunden währt, und nur 40 C.C. Alkohol fordert, dann scheint die Methode wenig kostspielig und nicht sehr zeitraubend oder umständlich zu sein. Es war daher von Wichtigkeit zu untersuchen, ob dies thatsächlich der Fall sei, namentlich da vorher kein Alkali Verwendung findet.

Da Eykman die nach dieser neuen Methode erhaltenen Resultate mit denen der Schwefelsäure-Kalkmethode vergleicht, so habe ich mit der letzteren die mehrgemeldete Succirubarinde untersucht und in zwei Analysen 5,1 und 5,08 % gefunden; ich füge hier hinzu, dass die nach Abdestillirung des Chloroforms zurückgebliebenen Alkaloide nicht auf dem Wasserbade durch Durchführung trockner Luft (nach Angabe des Verfassers), sondern zum bessern Vergleiche mit meinem früheren und noch folgenden Analysen, ebenso wie dort, durch eine einstündige Trocknung im Luftbade bei 110° wasserfrei gemacht wurden.

Ferner analysirte ich nach der Eisessig-Chloroformmethode und fand theilweise dem Bericht Eykman's widersprechende Resultate.

1) Die angegebenen 40 C.C. Alkohol von 98 % waren nicht genügend zur vollkommenen Deplacirung, sogar dann nicht, wenn ich jedesmal mit 2 C.C. deplacirte, nachdem die vorigen vollständig abgeflossen waren. Eykman erwähnt nicht, auf welche Weise er zur vollständigen Deplacirung gelangt, weshalb ich die frühere Pikrinsäureprobe anwendete.

2) Es gelang mir nicht, in 4 oder 5 Stunden vollkommen zu deplaciren; stets mussten dazu 8 oder mehr Stunden in Anspruch genommen werden.

3) Die Angabe Eykmans, wenn nöthig, das Auskneten des auf dem Filter erhaltenen Rückstandes mit Salzsäure zu wiederholen, ist richtig, da diese Bearbeitung stets nothwendig war, um die eingeschlossenen Alkaloide in Auflösung zu bringen. Anstatt jedoch das Percolat rasch bis zu Extractconsistenz zu verdampfen, kann man erst das Chloroform durch eine gelinde Erwärmung auf einem Wasserbade entfernen, den Rest mit 15 C.C. Wasser und 5 C.C. Salzsäure von 10 % vermischen und dann unter Umrühren zu einer wässerigen Flüssigkeit verdunsten; auf diese Weise son-

derte sich die harzigte braune Masse mehr vertheilt ab und war leicht auszusüssen. Bei dem pünktlichen Befolgen der Methode war der unauflösliche Theil nach Behandlung mit Salzsäure und gleichzeitigem Erwärmen eine zähe, dunkelbraune, harzigte Masse, welche nach Abkühlung hart wurde und sich zu kleinen Stückchen zerbröckeln liess, welche eine vollständige Ausziehung nicht gestatteten, ohne von Neuem nach der Filtration erwärmt worden zu sein.

4) Der Gehalt wurde niedriger gefunden, als die Angaben von Eykman lauten:

Ich erhielt von der Succirubrarinde mit Inachtnahme des sub 3 Gesagten:  $4,72\%$  (a) neben  $5,1\%$  mit der Schwefelsäure-Kalkmethode und  $5,4\%$  mit meiner Methode. Zum Vergleiche wählte ich ferner, Eykman entsprechend, auch Calisayarinde, welche nach meiner Methode untersucht  $4,6\%$  und mit der Schwefelsäure-Kalkmethode  $4,4\%$  als Gehalt ergab. Hierin wurden gefunden:  $3,9\%$  als das Durchschnittliche von 3 Analysen ( $3,91$ ,  $3,87$ , und  $3,92\%$ ). Eine Cort. cinch. offic.,  $6,57\%$  an Alkaloiden enthaltend, lieferte auch keine bessere Resultate: namentlich in 2 Analysen  $5,81$  und  $5,83\%$ . Da die Harzrückstände nach Behandlung des Percolates mit Salzsäure gut ausgewaschen, und, so nöthig, mit Säure geknetet wurden und die Flüssigkeit mit Chloroform solange ausgeschüttelt, bis Nichts mehr aufgenommen, so musste nothwendig der Fehler der unvollständigen Ausschüttlung des Chinapulvers zugeschrieben werden. In der That gab der vollständig deplacirte Chinarest, mit Kalk und Alkohol ausgekocht, noch bei Analyse (a)  $= 0,59\%$  also total:  $4,72 + 0,59 = 5,31\%$ .

Die genannte Calisayarinde, auf dieselbe Weise behandelt, gab:  $3,87 + 0,71\% = 4,58\%$ . Cort. cinch. offic.:  $5,81 + 0,7 = 6,51\%$ . Die merkwürdige Uebereinstimmung der Resultate nach Eykman's neuer und Dr. de Vrij's (siehe oben) besprochener Methode gebe ich in nebenstehender Tabelle wieder:

Ein einziger Blick auf diese Tabelle p. 817 ist genügend, um die frappante Aehnlichkeit in Resultaten bei beiden Methoden zugeben zu müssen. Ein vortheilhafteres Resultat konnte man bei Eykman's Methode auch nicht erwarten, ohne dem Acetum glaciale eine sehr eigenthümliche Wirkung zuschreiben zu müssen. Zahlreiche Versuche haben schon dargethan, dass eine vollständige

Untersuchte Rinde	% Gehalt Methode de Vrij	% Gehalt in den De- placir- resten zurück- geblieben	% Gehalt Methode Eykm- an	% Gehalt in den De- placir- resten zurück- geblieben	Total- gehalt Methode de Vrij	Total- gehalt Methode Eykm- an	% Gehalt Methode Meyer
C. cinch. succir.	4,6	0,68	4,72	0,59	5,28	5,31	5,4
C. cinch. calis.	3,86	0,67	3,87	0,71	4,53	4,58	4,6
C. cinch. offic.	5,85	0,62	5,81	0,70	6,47	6,51	6,57

Ausziehung mit verdünnten Säuren nicht zu erreichen ist, es sei denn, dass man, sowie Prof. Gunning nachgewiesen hat, für 10 g. Rinde 15000 C.C. angesäuertes Wasser gebraucht; Prof. v. d. Burg<sup>1</sup> ist der Meinung, dass mit vierprocentiger Salzsäure alle Alkaloide extrahirt werden können, wenn nur die Bearbeitung lange genug fortgesetzt wird. Die Methode also, welche mit verdünnten Säuren eine vollständige Extraction zu erzielen suchte, würde zu viel Zeit in Anspruch nehmen und zu grosse Quantitäten Flüssigkeit liefern.

Eine stärkere Einwirkung von Acet. glac. wird einem Jeden unwahrscheinlich vorkommen. Chloroform wird als Extractions-mittel gar nicht in Rücksicht genommen, es wird wie der Alkohol später für die Deplacirung gebraucht.

Auch eine der Methoden von Hager<sup>2</sup> wurde in Behandlung genommen und zwar diese, wobei die Rinde nach einem Aufkochen mit alkoholhaltigem Wasser noch mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht wird, und die Masse, nachdem sie mit Bleiacetat vermischt worden ist, auf ein bestimmtes Gewicht gebracht wird. Von dem so erhaltenen Infus wird ein bekanntes Quantum mit Natronlauge oder Picrinsäure praecipitirt. Ich beschränke mich vorläufig auf die Mittheilung des Resultates, dass auch hier der gefundene Gehalt an Alkaloiden viel zu niedrig ist.

In 4 Analysen habe ich für die Succirubarinde gefunden, resp.: 3,77, 3,8, 3,72, 3,74 % anstatt 5,4 % und für die Callisayarinde 2,8 und 2,73 % anstatt 4,6 %. Das Infus wurde

1) Haaxman's tydschrift. Jahrgang 1870. p. 33. u. folg.

2) Commentar zur Pharmacopoea Germanica. Bd. II. p. 188.

mit einer gesättigten Auflösung von Picrinsäure präcipitirt und die Picrinate mit Hülfe einer Luftverdünnung rasch filtrirt, wodurch es nach Abwaschung möglich war, die anhaftende Flüssigkeit zum grösseren Theile durch Luftverdünnung aus dem Präcipitate zu entfernen, und so die bei einer Temperatur von 35 à 40° stattfindende Trocknung ziemlich schnell zu bewirken. Bei einer folgenden Bestimmung fing ich 2mal 50 C. C. von dem Infus auf, präcipirte die eine Hälfte mit Picrinsäure und die andere mit Natronlauge. Der auf letztere Weise erhaltene Niederschlag war braunroth und wurde solange ausgewaschen, bis die ablaufende Flüssigkeit neutral reagirte (eine grosse Menge Abwaschwasser war hierbei nothwendig) und dann bei 110° getrocknet, während Filtrat und Waschwasser mit Chloroform ausgeschüttelt wurden.

Es wurden erhalten:

(a) Durch Praecipitation mit Pikrinsäure: 3,72 %.

(b) - - - NaOH : 5,47 %.

(5,47 = 3,98 % ppt. + 1,4 % Rückstand durch Ausschüttlung).

Ich vermuthete, dass das ausserordentlich feste Zurückhalten der Alkalien oder ihrer Salze von den Alkaloiden die Ursache des grösseren in **b** gewonnenen Gehaltes wäre, und glühte daher das Filter nebst Praecipitat in einem Platinatiegel, um die Menge anorganischer Bestandtheile zu bestimmen und fand: 1,53 % Asche, sodass für Alkaloide und Farbstoffe  $5,47 - 1,53 = 3,94$  % in Rechnung gebracht werden müssten. — Die Fällung der Alkaloide mit Natronlauge kann also in einer Flüssigkeit, welche soviele Unreinigkeiten enthält, wie es bei dem Infus nach der Methode von Hager der Fall ist, gar nicht zur Anwendung kommen. Diese Methode ergiebt also einen ungewöhnlich niedrigen Gehalt, und ist somit keineswegs empfehlenswerth.

Hierbei ist es fraglich, ob der zu niedrige Gehalt durch eine unvollständige Extraction verursacht wird, oder durch das Praecipitiren schon in Auflösung gebrachter Alkaloide durch Bleiacetat. Ferner werden durch Picrinsäure nur allein Alkaloide oder auch Unreinigkeiten niedergeschlagen? Das letztere scheint in der That der Fall zu sein.

Prof. v. der Burg<sup>1</sup> hat in seiner Kritik, die andere Methode von Hager betreffend, nachgewiesen, dass aus dem dort erhalte-

1) Fresenius' Zeitschrift 1869. p. 477.

nen Infus auch durch Pikrinsäure Unreinigkeiten mit niedergeschlagen wurden.

Die letzte der zu beurtheilenden Methoden nach Professor Gunning ergab folgende Resultate:

10 g. pulverisirter Chinarinde wurde mit einer Auflösung von 6 g. KOH in 12 g. Wasser tüchtig vermischt und durch Kneten zu einer homogenen Masse gebracht, welche 3 Stunden der Ruhe überlassen, darnach mit 10 g. Gyps vermischt und eingetrocknet wurde. Durch Ausziehen der trocknen Masse mit Amylalkohol, bis kein Alkaloïd mehr aufgenommen wird, Verdunstung des Extractionsmittels, Trocknung und Wägung des Rückstandes gelangt man zum Alkaloïdgehalte.

Diese Methode ist die einzige, welche starke Kalilösung gebraucht, die ausser dem Freimachen der Alkaloïde aus ihren Verbindungen zugleich einigermaassen die Destruction der Rinde zu erzielen sucht, um auf diese Weise eine vollständige Extraction der Alkaloïde, welcher die Structur der Rinde bekanntlich viele Hindernisse darbietet, zu ermöglichen.

Das „Maandblad van Natuurwetenschappen.“ (Jaargang 1870) ist das einzige Organ, worin ich die genannte Methode erwähnt finde. Dr. de Vrij macht einige Besprechungen bezüglich genannter Methode, worauf eine Replik von Prof. Gunning, die Anmerkungen von Dr. de Vrij theilweise widerlegend folgte. Letztgenannter sagt darin u. a.: „dass durch die Maceration mit starker Kalilauge schon leicht Zersetzung der Alkaloïde würde eintreten können, denn wiewohl die Chinaalkaloïde im reinen Zustande sehr starken Agentien Widerstand leisten können, so befinden sie sich in der Rinde unter ganz andern Umständen; zudem steht die Thatsache fest, dass Chinapulver, nachdem es während einiger Zeit auf einer feuchten Stelle verweilt hat, eine viel geringere Menge Alkaloïde enthält wie früher.“ Auch weist Dr. de Vrij darauf hin, dass der nach Verdunstung des Amylalkohols erhaltene Rückstand nicht vollständig in Säuren löslich sei, und sucht die Ursache hiervon in dem Vorhandensein des mehrgemeldeten wachsartigen Fettes. Hierauf bemerkt Prof. Gunning, dass Dr. de Vrij keinen Grund haben kann, eine etwaige Zersetzung der Alkaloïde zu befürchten, da seine Experimente dar-



gethan haben, dass jedenfalls Chinin einer Erhitzung auf dem Wasserbade mit starker Kalilösung während 8 Stunden Widerstand leistet und widerspricht ferner dem Vermuthen von Dr. de Vrij, dass der in Säuren unauflösliche Theil des Verdampfungsrestes wachsartiges Fett sei. Die Behandlung mit starker Kalilauge verbürgt schon eine genügende Verseifung, selbst reine in neutralen Lösungsmitteln befindliche und hieraus durch Verdampfung abgeschiedene Alkaloide liefern bei Wiederholung dieser Bearbeitung farbige Rückstände und beim Auflösen in Säuren und Verdünnen mit Wasser eine harzige Substanz, deren Menge zunimmt, je öfter man die Auflösung und Verdampfung wiederholt.

De Vrij hatte auf diese Entgegnung nichts geantwortet.

Auch von anderer Seite ist die Methode, soweit mir bekannt, nicht näher kritisirt worden. Dr. de Vrij fand bei der Vergleichung der mit seiner Methode und der von Prof. Gunning erhaltenen Resultate eine Differenz von nicht weniger als 4 %.

In „Haaxman's tydschrift 1870. pag. 269“ kommt vor „ein Bericht der Resultate der chemischen Untersuchung über den Gehalt der vor einiger Zeit aus Java importirten Chinarinden;“ hierin werden die Resultate der von Prof. Gunning und Jobst mit denselben Rinden ausgeführten Analysen folgend mitgetheilt. Die Rinden nenne ich: a, b, c und d.

	Analyse Prof. Gunning.	Id. Jobst.
Gehalt a	5,5 %	3,2 %
- b	4 -	3,5 -
- c	2,5 -	1,9 -
- d	2 -	1,2 -

Die Ziffern waren also für die Analysen von Prof. Gunning hinsichtlich a, b, c und d respectiv  $\frac{2}{3}$ ,  $\frac{1}{7}$ ,  $\frac{1}{3}$  und  $\frac{2}{3}$  höher als die von Jobst, Unterschiede, welche jedenfalls für Analysen derselben Rinde, soweit es a, c und d betrifft, viel zu gross und natürlich dem Gebrauche verschiedener Methoden zuzuschreiben sind, wobei die Methode Gunning sich wieder durch ihren ausserordentlich hohen Gehalt auszeichnet. Auch ich kam bei einer näheren Untersuchung zu denselben Resultaten; der mit der Methode Gunning erreichte Gehalt übertrifft den mit allen anderen gewonnenen. Die bei allen Experimenten gebrauchte Succin-

rubrarinde, nach der Methode von Prof. Gunning untersucht, ergab einen Gehalt von 8,2% im Gegensatz zu 5,4% als höchstem Gehalt der anderen Methoden. Die Ausziehung geschah in einem weithalsigen Kölbchen in einem Wasserbade während einer Stunde. Die Masse setzte sich jedesmal sehr schnell ab, die obenstehende amyalkoholische Flüssigkeit wurde durch ein trocknes Filter filtrirt und das Filtrat in einem tarirten gläsernen Schälchen aufgefangen, verdampft und der Rückstand bei 110° getrocknet; diese Bearbeitung wurde noch 6mal wiederholt, wobei die bei jeder Extraction erhaltene Auflösung in einem absonderlichen Schälchen verdampft und nicht dem Rückstande einer vorigen Verdampfung beigefügt wurden.

Der Rückstand der ersten und zweiten Ausziehung liess bei Digestion mit verdünnter Schwefelsäure bei einer Temperatur von 80° à 90° eine zähe Masse zurück, welche theilweise in Chloroform löslich war; diese Auflösung hinterliess bei Verdampfung auf weissem Papier einen Fettflecken und in einem Schälchen eine wachsartige Masse.

Die Lösung in verdünnter Schwefelsäure wurde durch Vermischung mit Alkohol trübe; das allmählich entstandene Präcipitat war in Wasser löslich, in dieser Auflösung erzeugte Ammoniumoxalat einen Niederschlag. Demzufolge enthielt das Residuum auch Calcium in der Form von chinovasauem Kalk, von dessen Solubilität in Amylalkohol ich mich überzeugt habe; Gyps zeigte sich in diesem Menstruum unauflöslich.

Die Masse, bei der Methode Gunning als Alkaloïde in Rechnung gebracht, enthält ausser diesen: Chinovasauen Kalk und wachsartiges Fett. Bei einer folgenden Analyse, die nach 7 Extractionen eine Ausbeute von 7,02 mg. also  $7,02 \times 1,145 = 8,04\%$  lieferte, löste ich die Rückstände in 90procentigem Alkohol auf, was mit Hülfe eines mit einem Cautchoukringe umgebenen Rührstabes leicht und vollständig geschah, vermischte die Auflösung mit 20 C.C. Schwefelsäure von 2% und verdünnte allmählich unter Umrühren noch mit 10 C.C. Wasser, filtrirte hierauf etc.

Rückstand 1. Ausschüttlung = 381 mg.

- 2. - = 55 -

- 3. - = 6 -

---

Total 442 mg.

Diese entsprechen einem Gehalte von  $4,42 \times 1,145 = 5,06\%$ , somit etwa  $0,3\%$  weniger, als ich mit meiner Kalk-Alkoholmethode erhalten habe. Diese Differenz möchte ich weniger einer Zersetzung der Alkaloide durch die starke Kalilauge zuschreiben, als dass geringe Mengen Alkaloid im Chinakalke zurückgeblieben sein können. Die Extraction mit Amylalkohol geht nämlich sehr langsam, die siebente Ausschüttelung lieferte noch 13 mg. Rückstand, welcher eine starke Reaction auf Alkaloide zeigte. Ich komme nun zurück auf die schon früher gestellte Frage, ob Kalk und Alkohol die totale Quantität der Alkaloide in Auflösung bringen.

Diese Frage darf ich in Hinsicht auf die Resultate, welche ich durch das Controliren der Methode Gunning erhalten habe, ohne Weiteres bejahend beantworten. Wurde doch nach Subtraction der in Auflösung übergegangenen Unreinigkeiten, mit der genannten Methode kein grösserer Gehalt gefunden wie mit der meinigen. Um sicher zu gehen, untersuchte ich die mit Kalk und Alkohol wiederholt ausgekochte und deplacirte Chinarinde, welche jetzt an warmen Alkohol und Kalk keine Spur Alkaloid mehr abgab<sup>1</sup>, nach vorhergehender Trocknung, auch nach der Methode Gunning. Das erste Amylalkoholinfus gab beim Verdampfen einen ziemlich beträchtlichen Rückstand, der in Alkohol gänzlich löslich war; diese Lösung wurde mit Schwefelsäure trübe: das Präcipitat ergab also  $\text{CaSO}_4$ . Nachdem die von dem genannten Präcipitate abfiltrirte Flüssigkeit mit Wasser vermischt und der Alkohol ausgetrieben war, bekam ich ein Filtrat, welches von Pikrinsäure nicht mehr präcipitirt wurde.

Aus allem Vorhergehenden ergibt sich bestimmt:

1) Durch Auskochung fein pulverisirter Chinarinde mit frisch dargestelltem Kalkhydrate und 90procentigem Alkohol während einer Stunde wird die totale in der Rinde vorkommende Menge von Alkaloiden in Auflösung gebracht.

2) Eine vorhergehende Maceration mit verdünnter Schwefelsäure oder schwefelsäurehaltigem Alkohol, welcher Concentration dieser

---

1) Durch die Untersuchung der Kalk-Alkoholinfusionen auf die gewöhnliche Weise fand ich:  $5,43\%$ , und war auch dadurch überzeugt, dass alles von Kalkalkohol zu extrahirende Alkaloid entfernt war.

auch sein möge, kann nur dort von Einfluss sein, wo die Extraction sehr unvollständig ist, sowie bei der Methode von Prollius, kann jedoch das bei der Kalk-Alkoholauskochung erhaltene Resultat nicht erhöhen.

3) Bei der Absonderung der Alkaloïde ist die Ausschüttlung bei Weitem der Präcipitation vorzuziehen.

4) Die Abscheidung von Chinovasäure, Chinovine und wachsähnlichem Fette geschieht ohne Verlust, wenn das alkoholische Infus vor der Verdampfung mit verdünnter Schwefelsäure im Ueberschuss vermischt wird und dann die Verdunstung allmählich und unter Umrühren stattfindet. Die Masse ist dann in feinflockigem Zustande in der Flüssigkeit vertheilt und lässt sich schnell und leicht aussüssen.

5) Nur durch wiederholte Auskochung und Deplacirung des China-Kalkes ist der totale Gehalt an Alkaloïden zu gewinnen.

6) Die von mir angegebene modificirte Kalk-Alkoholmethode kann innerhalb 12 Stunden den Alkaloïdgehalt erkennen lassen, oder in Rücksicht auf die im Laboratorium disponiblen Stunden, innerhalb 2 Tagen beendet sein.

7) Jede andere Weise von Extrahiren des Chinapulvers, als: durch verdünnte Säuren, (de Vrij, Hager), Gemenge von Chloroform und Acet. glaciale (Eykmán), oder von Chloroform, Alkohol und Ammoniak (Prollius), liefert ungenügende Resultate; bei allen bleiben erhebliche Mengen Alkaloïd in der Rinde zurück.

8) Die Methode von Prof. Gunning und Prollius geben zu hohe Resultate, da Unreinigkeiten wie Chinovasäurekalk, Chinovinekalk und wachsähnliches Fett für Alkaloïde angesehen und in Rechnung gebracht werden.

Zum Schluss lasse ich hier noch eine Tabelle zum vergleichenden Ueberblicke der mit den verschiedenen Methoden erhaltenen Resultate folgen. Die Zahlen bezeichnen theilweise den durchschnittlichen Gehalt von verschiedenen Analysen und beziehen sich alle auf die absolut trockne Rinde.

Methode.	Cort. cinch. succirubr. Javanens.		Cort. cinch. Calisayae.	Cort. cinch. offic.
	Reine Alka- loide in ‰	Reine Alka- loide in ‰	Reine Alka- loide in ‰	Reine Alka- loide in ‰
Hager . . . . .	—	3,75	2,76	—
Prollius, nicht modi- fificirt . . . .	6,33	—	—	—
Prollius, modificirt ohne Säuremacerat.	—	4,14	3,7	5,12
Prollius, modificirt mit vorhergehender Säuremacerat. . .	—	4,77	4,17	5,54
de Vrij . . . . .	—	4,60	3,86	5,85
Eykman, Chloroform- Eisessigmethode .	—	4,72	3,9	5,81
Gunning, nichtmodifi- cirt . . . . .	8,12	—	—	—
Gunning, modificirt (siehe die Meth.) .	—	5,16	—	—
Meyer . . . . .	—	5,4	4,6	6,57
Meyer, durch Mace- ration mit 2 ‰ Schwefelsäure . .	—	5,42	4,59	6,67
Meyer, durch Mace- ration mit H <sup>2</sup> SO <sup>4</sup> - haltigem Alkohol v. 90 ‰ . . . . .	—	5,38	4,61	6,65
Meyer, durch Mace- ration mit Alkohol von 50 ‰ . . . .	—	5,4	4,57	—

## Ueber die Fortschritte der Bacterien-Forschung.

Von G. Marpmann, Apotheker in Esens.

### V. Pathogene Bacterien.

In Bezug auf die Würdigung, welche die Bacterien als Krankheitserreger erhalten, kann ich auf das verweisen, was über die Ansichten in Bezug auf die gährungserregenden Bacterien gesagt ist. Denn zwischen beiden Erscheinungen ist kein genereller chemischer Unterschied zu machen. Und selbst wenn sich später finden sollte, dass die Bacterien ein Ferment erzeugen, so kann

dieses unsere heutigen Ansichten von den Pilzen als Urhebern der Gährung oder Krankheit nicht moderiren. Denn ein jedes Ferment hat nur eine beschränkte Wirkung — die Bakterien-Wirkung ist dagegen unbeschränkt, und ein vielleicht gebildetes Ferment muss demnach stets neu, und wieder neu, durch die Bakterien gebildet werden. Die Zeiten sind jedoch überwunden, wo man die Bakterien als Nebenläufer oder als Folge der Gährung respective Krankheit ansah.

Wo Bakterien bei specifischen Zersetzungen auftreten, sind dieselben auch Ursache der Zersetzung!

Nach den Forschungsergebnissen der letzten Jahre sind folgende Krankheiten als Bakterien-Infectionen erkannt: Hühnercholera, Tollwuth, Typhus,<sup>1</sup> Lepra und Tuberculose, ausserdem gehören wahrscheinlich alle Erkältungskrankheiten hierher. Das wichtigste Ergebniss ist die Schutzimpfung. —

Im Jahre 1874 erkannte Toussaint zuerst den specifischen Spaltpilz der Hühnercholera, Pasteur cultivirte<sup>2</sup> diese Bakterien und stellte damit Impfungen an Hühnern und Kaninchen an. Bei allen directen Impfungen starben die Hühner, während sich bei Kaninchen nur Geschwüre bildeten.

Pasteur fand, dass der Tod um so später auftrat, je öfter die Bakterien in frischen Nährlösungen umgezüchtet waren, und dass bei einer bestimmten Generation die geimpften Thiere am Leben blieben. Diese durch Cultur abgeschwächten Gifte wurden seit der Zeit verschiedentlich zu Impfungen benutzt, und die Ergebnisse, die später besprochen werden sollen, gehören zu den wichtigsten und practisch anwendbarsten Entdeckungen der Bakterien-Wissenschaft. Bei Rabies fand Pasteur specifische Bakterien, die nach Umzüchtung ebenfalls an ihrer furchtbaren Wirkung einbüssten.

Die Lepra, eine im Süden sehr verbreitete Krankheit, wird nach Neisser<sup>3</sup> durch eine specifische Bacillenform verursacht.

Diese Bacillen sind dünn und schlank, von halber Länge der menschlichen rothen Blutkörperchen, sie färben sich mit Fuchsin und Gentianaviolett.

---

1) Brautlaachh. Typhus-Bakterien. Virchows Archiv 84. S. 80.

2) Journal de Ph. e. d. Ch. S. 5. T. 1.

3) Neisser, Virchows Archiv 84. 3.

Äusserlich fast gleich sind diesen Pilzen die von Koch<sup>1</sup> entdeckten Tuberkelbacillen. Beide unterscheiden sich auch nicht durch die Färbung mit Methylblau und Vesuvin, da von allen untersuchten Bacterien nur diese beide Formen die Blaufärbung behalten.

Auf die wichtige Entdeckung Kochs ist schon im Anfange dieses Referates hingewiesen und wurde die Methode der Reincultur auf Blutserum erwähnt.

Koch fand nun, dass die Tuberkelbacterien äusserst langsam wachsen. Die Culturen liessen sich macroscopisch erst nach dem 10. Tage der Aussaat als sehr kleine Pünktchen erkennen.

Dieses Wachsthum findet nur bei einer Wärme von 37 bis 38° C. statt. Die Colonie der Bacillen bildet ausserdem eine so compacte Masse, dass das kleine Pünktchen oder Schüppchen von dem starren Blutserum mit einem Platindraht leicht abgehoben und nur unter Anwendung eines gewissen Druckes zerbröckelt werden kann.

Diese Verhältnisse finden sich bei keiner anderen bekannten Bacterienart wieder, so dass eine Verwechselung der Culturen von Tuberkelbacillen mit denjenigen anderer Bacterien unmöglich ist.

Nach einigen Wochen ist das Wachsthum der Colonien beendet, und eine Vergrösserung tritt wahrscheinlich aus dem Grunde nicht ein, weil die Bacillen jeder Eigenbewegung entbehren. Unter Umständen bilden die Bacillen Sporen von ovaler Gestalt, meistens 2 bis 4, welche in gleichmässigen Abständen auf die Länge des Bacillus vertheilt sind.

Koch fand die Bacillen bei Menschen in 11 Fällen von Miliartuberculose, in 12 Fällen von käsiger Bronchitis und Pneumonie, in 1 Fall von Gehirntuberculose, in 2 Fällen von Darmtuberculose, in 3 Fällen von scrophulösen Drüsen und in 4 Fällen von fungöser Gelenkentzündung.

Bei Thieren: in 10 Fällen von Perlsucht mit verkalkten Knoten in den Lungen (bei Kühen), in 3 Fällen von Perlsucht bei Rindern mit käsigen Knoten in den Lungen;

in einer verkalkten Hals-Lymphdrüse beim Schwein;

in den Organen eines an Tuberculose verstorbenen Huhnes;

---

2) Koch, Zur Aetiologie der Tuberculose. Vortrag gehalten in der physiol. Ges. zu Berlin, am 24. März 1882.

in 3 an Tuberculose verstorbenen Affen;  
in 9 Meerschweinchen und in 7 Kaninchen.

Ausser diesen Fällen von spontaner Tuberculose stand Koch noch eine grosse Zahl von Thieren zur Verfügung, welche durch Impfung mit den verschiedensten tuberculösen Substanzen inficirt waren, nämlich mit grauen und verkästen Tuberkeln menschlicher Lungen, mit Sputum von Pthisikern, mit Tuberkelmassen von spontan erkrankten Affen etc., mit Lungenmassen perlsüchtiger Rinder.

Die Zahl der so inficirten Thiere belief sich auf 172 Meerschweinchen, 32 Kaninchen und 5 Katzen. In den Tuberkelknötchen dieser Thiere wurden die Bacillen von Koch nicht ein einziges Mal vermisst.

Gleichzeitig mit Koch fand Prof. Baumgarten in Königsberg die Tuberkelbakterien in Tuberkeln inficirter Kaninchen, später d. h. nach Koch's Vortrage fand B. die Bacterien auch in menschlichen Tuberkeln. Bei Anwendung der K. Färbungsmethode ist es nicht schwer, diese Stäbchen nachzuweisen, so waren dieselben in der Sputa eines Phthisikers sehr schön bei 500  $\times$  V. zu sehen. Ebenso werthvoll, wie diese Koch'schen Entdeckungen sind die Arbeiten Pasteurs über Schutzimpfung. Durch seine früheren Versuche war Pasteur bereits zu dem Resultat gekommen, dass in Nährlösungen gezüchtete Bacterien um so schwächer in ihrer pathogenen Wirkung werden, je mehr die Generation erneuert ist.

Bei der Hühnercholera zeigte sich, dass Hühner, die mit verdünntem Virus — mit oft umgezüchteten Bacterien — geimpft waren, nicht nur nicht sterben, sondern auch gegen spätere Ansteckung immun waren. Aehnliche Versuche stellten Pasteur<sup>1</sup>, Chamberland et Roux mit den Milzbrandbacillen an.

Es stellte sich auch beim Milzbrand die Thatsache fest, dass Thiere, welche mit geschwächten Culturlösungen geimpft waren, sich widerstandsfähig gegen directe Impfung mit ungeschwächten Milzbrandbacillen erwiesen. Im Jahre 1880 wurden grössere Versuche mit Schafen in Pouilly-le-Fort bei Melun mit Erfolg vorgenommen. 1881 wurde Pasteur von dem Ungarischen Ackerbau-Ministerium nach Budapest berufen, um dort die Schutzimpfung vorzunehmen. An P. Stelle kam sein Assistent Thullier, welcher

---

1) Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'Ac. d. sc. Tom. 92. Seite 1378.



am 2. October ausgedehnte Impfversuche an einer Schafherde von 500 Stück vornahm. Am 23. September waren bereits an der Budapester Thierarzneischule 30 Schafe, 2 Kälber, 2 Kühe und ein Ochse mit Erfolg geimpft worden. Die Schafherde blieb auf ihren stark inficirten Weideplätzen in Kapuvár, wo in der Zeit täglich 1 bis 2 Stück am Milzbrand gestorben waren. In Deutschland sind zuerst im Mai 1882 diese Schutzimpfungen in grösserem Massstabe auf der Domaine Packisch angestellt worden.

Prof. E. Semmer<sup>1</sup> fand nun, dass die Schutzimpfung mit Milzbrandbacillen Kaninchen nur für 5 Monate Schutz gegen weitere Impfung gewährte und sagt: „Nach allen bisher angestellten Versuchen scheint es, dass der Milzbrand und die Septichämie zu den Krankheiten gehören, welche nach einmaligem Ueberstehen keine lebenslängliche Immunität zurücklassen. Um die Immunität bleibend zu erhalten, würde es hier erforderlich sein, die Präventiv-Impfungen in nicht zu langen Zwischenräumen zu wiederholen.“

Aber dasselbe findet auch mit den Schutzpocken statt, eine lebenslängliche Wirkung kann man von solchen Schutzimpfungen nicht verlangen. Es ist schon genügend, wenn die einmalige Impfung Schutz für  $\frac{1}{2}$  bis 1 Jahr gewährt, wenigstens für unser Schlachtvieh. Und bedenkt man, wie viele Menschen jährlich den ansteckenden Thierkrankheiten zum Opfer fallen, so müssen wir die Entdeckung der Milzbrand-Impfung zu den grössten Errungenschaften unseres Jahrhunderts stellen. Ausserdem können wir aus der Pocken- und Milzbrand-Schutzimpfung den Schluss ziehen, dass sich in demselben Maasse eine Schutzimpfung gegen alle Infectionskrankheiten durchführen lassen wird, nicht nur bei Thieren, sondern auch bei Menschen. Wie schön wäre es auf diese Weise die verderblichste Krankheit, die Schwindsucht, aus der Welt schaffen zu können, und hoffentlich ist dieses nur noch eine Frage der Zeit!

Man hat versucht, die Schutzimpfung dadurch zu erklären, dass durch den Lebensprocess der Bacterien bestimmte Antiseptica gebildet würden, welche die Weiterentwicklung der Bacterien verhindern. Wir wissen allerdings, dass diese Antiseptica, speciell

---

1) Semmer. Ueber die Immunitätsdauer nach einmaligem Ueberstehen des Milzbrandes und der Septichämie und deren Bedingungen. Cent.-Blatt für die med. Wiss. 40. 1881.

die aromatischen Verbindungen, bei vielen Spaltpilzgährungen auftreten, aber es ist auch eine ebenso sichere Thatsache, dass fremde Stoffe bald wieder aus dem Körper ausgeschieden werden, und dass sich der Körper fortwährend erneuert. Wie also ein bestimmter Stoff, der durch Impfung in die Kreisbahn der lebenden Körper eingebracht wird, dort längere Zeit — viele Jahre — irgendwie verborgen gehalten werden kann, ist räthselhaft, doch nicht unmöglich, denn ebenso fest wie diese Vorgänge — ebenso fest steht es, dass bestimmte Krankheiten oft nach vielen Jahren wieder in demselben Körper entstehen, sie schlummern, um bei günstiger Gelegenheit von Neuem hervorzubrechen — z. B. Syphilis etc.

Und trotzdem sich die Zellen des Gehirns fortwährend erneuern, behalten wir doch viele geistigen Eindrücke, selbst solche, die viele Jahre ruhen und plötzlich wieder auftauchen.

Man könnte die Schutzimpfung wohl ebenso gut nach der Jäger'schen Theorie der Lüsternheits- und Ekelstoffe erklären und dabei an die bekannte Erscheinung denken, welche sich einstellt, wenn wir von einer Speise zuviel genossen haben, — eine Zeit lang ektelt uns solche Speise an, wie den Säufer der Branntwein nach Absolvirung der berühmten homöopathischen Kur gegen das Trinken.

Vor der Hand fehlen noch zu viele Anhaltspunkte, um mit einiger Sicherheit eine Theorie des Wesens der Schutzimpfung aufstellen zu können, und aus diesem Grunde müssen wir die oben erwähnten Hypothesen vorläufig in das Reich der vierten Dimension verweisen und ruhen lassen. —

Eine wichtigere Frage ist, ob das Fleisch mit Milzbrandlymphe geimpfter Thiere wohl in jeder Beziehung zum Genuss brauchbar und gesundheitsunschädlich ist.

Diese Frage ist nicht schwer zu beantworten; wenn in dem geimpften Körper keine wesentlichen Impfstoffe — keine Bacterien — zurückbleiben, so kann das Fleisch dieses Körpers auch keine Ansteckungsstoffe enthalten und muss demnach gesundheitsunschädlich sein.

Milzbrandkranke Thiere sind ausserdem oft ohne Nachtheil für die Gesundheit von Menschen gegessen worden; in den Freiheitskriegen wurde eine Heerde milzbrandiger Rinder — wenn ich nicht irre von der Blücher'schen Armee am Rhein — geschlachtet und von

den Soldaten consumirt — ohne Nachtheil. — Dagegen sind auch wieder viele Fälle bekannt, dass der Genuss solcher Thiere Geschwüre verursacht und selbst den Tod hervorgerufen hat. Die meisten Todesfälle sind jedoch durch directe Infection des Giftes in Wunden veranlasst und auf diese Weise fallen der Epidemie jährlich noch Fleischer und Arbeiter, die mit dem Wegschaffen gefallener Thiere beschäftigt sind, zum Opfer.

Wir müssen uns also an den Gedanken gewöhnen, in Zukunft mit Milzbrandlymphe geimpfte Thiere zu geniessen.

Für zartbeseitete Naturen wird dieser Gedanke wohl etwas unangenehm sein — aber auch diese werden sich mit der Zeit an denselben gewöhnen müssen. Und ist es nicht besser, man weiss, was man verzehrt — als die Ungewissheit bei jedem rohen Beefsteak denken zu müssen, ist das Fleisch auch von gesunden Thieren? — Und was wird nicht alles geschlachtet und verkauft, trotz noch so strenger Controle!

Durch Pasteur's <sup>1</sup> Versuche hat sich ausserdem ergeben, dass das Vergraben gefallener milzbrandiger Thiere durchaus ungenügend ist.

Dieser Forscher stellte schon vor 2 Jahren die Behauptung auf, dass sich mit der Erde, die an Plätzen gesammelt ist, wo vor Jahren milzbrandige Thiere vergraben wurden, bei passender Behandlung durch Inoculation Milzbrand erzeugen liesse, und zwar würden die Giftstoffe von der Tiefe der Grube bis an die Oberfläche durch die Erdwürmer mittelst der Excremente verschleppt.

Diese Resultate eingehender Untersuchungen bestritt ein gewisser Colin. Zur Entscheidung des Streites wurde eine academische Commission, bestehend aus Bouley, Vulgier, Davaine, A. Guérin und Villemin eingesetzt und beauftragt, den Experimenten beider sich widersprechender Beobachter beizuwohnen.

Colin hat sich dieser Controle absolut widersetzt und dadurch sogleich den Verdacht einer höchst leichtfertigen Lüge auf sich geladen, der auch später bestätigt wurde. Pasteur dagegen beeilte sich, seine Experimente in Gegenwart der Commission zu wiederholen.

In der Mai-Sitzung der medicinischen Academie zu Paris stattete Villemin Bericht über diese Versuche ab. Die Erde

---

1) Sitzung der Académie de médecine zu Paris am 17. Mai 1881.

wurde durch zwei Thierärzte an Punkten entnommen, wo vor 12 und drei Jahren Cadaver milzbrandiger Thiere vergraben waren, auch wurde an diesem Platze ein Säckchen mit Excrementen von Würmern gesammelt. Diese Proben wurden mit gleichen Gegenproben von einem Platze, wo der Zeit Vieh weidete, dem Laboratorium der Ecole normale übergeben, von letztem Platze wurde auch eine Büchse voll Regenwürmer gesammelt.

In der ersten Versuchsreihe wurde von den betreffenden Erden direct den Versuchsthieren  $\frac{1}{2}$  Pr. Spritze unter die Bauchhaut gebracht.

5 Meerschweinchen mit Erde von dem Platze geimpft, wo vor 12 Jahren milzbrandige Thiere vergraben waren, starben alle, 4 an Septicaemie, 1 an Milzbrand.

5 Meerschweinchen mit Erde geimpft, wo vor 3 Jahren Milzbrandcadaver vergraben waren, starben ebenfalls, 4 an Septicaemie, 1 an Milzbrand, 5 Meerschweinchen mit gesunder Erde geimpft blieben gesund. Diese Versuche wurden öfter im März und April 1881 wiederholt und ergaben immer dieselben Resultate.

Die Excremente der Würmer wurden mit Wasser geschüttelt und von dem Liquidum am 25. März 3 Meerschweinchen inoculirt, alle starben am 30. März — 2 an Septicaemie, 1 an Milzbrand. Dagegen verhielten sich die Thiere gegen die vom gesunden Platze gesammelten Würmer indifferent.

Es gelang Pasteur, aus den Wurmexcrementen durch Züchtung Milzbrandbacillen zu erhalten, und diese erzeugten bei Inoculation direct Milzbrand.

Aus diesen Versuchen folgt, dass die anfangs von Pasteur aufgestellten Behauptungen richtig sind. Dann ergibt sich aber unsere ganze Leichenbestattung — namentlich bei Epidemie — als eine falsche und für die Nachkommen gefährliche. So gut wie die Milzbrandbacillen durch Würmer an die Oberfläche des Bodens vertragen werden, so gut wird derselbe Vorgang bei allen anderen Seuchen stattfinden. Ob ein Einkalken der Cadaver von Nutzen ist, — erscheint nicht ausgemacht — jedenfalls haben wir in der Feuerbestattung ein sicheres Mittel, diese Ansteckungsstoffe zu vernichten, und man sollte die Feuerbestattung aus diesen Gründen wenigstens für Thier-Cadaver officiell einführen. Weil ausserdem die Asche der Thiere nicht als Reliquie aufbewahrt wird, so werden die Unkosten der Verbrennung reichlich durch Verwer-

thung der Asche und auch der Destillationsproducte gedeckt werden.

Selbst Verbrennungsöfen lassen sich leicht an Orten, wo Viehseuchen auftreten, ex tempore herstellen. —

Im vorigen Bericht ist die Temperatur-Steigerung bei Infectionskrankheiten ausführlich besprochen und versucht worden, eine Erklärung dieser Erscheinungen vom chemischen Standpunkte aus zu geben. Dieselbe Erklärung — d. h. allgemein — ist in neuester Zeit von verschiedenen Medicinern aufgestellt.

Es ist eine besonders ins Auge zu fassende Thatsache, dass alle innerlichen Mittel, welche die Temperatur im Fieberstadium herabsetzen, zu den Bacterien tödtenden Mitteln gehören.

Binz<sup>1</sup> theilt demnach die Antipyretica in 2 Gruppen, in solche, welche den Abfluss der krankhaft gesteigerten Wärme vergrössern und in solche, welche die Entstehung dieser Wärme verhindern. In die erste Gruppe gehört kaltes Wasser und in die zweite — die antiseptischen innerlichen Heilmittel.

Nach Binz entstehen fieberhafte Krankheiten durch Aufnahme und rasche Entfaltung von fermentartigen Stoffen.

Zu den ersten Antipyreticis gehört das Chinin, dasselbe ist Specificum gegen das Gift des Malaria-Fiebers, wie Jod und Quecksilber gegen das Gift der Syphilis und Salicylsäure gegen das Gelenkrheumatismus. Diese Thatsachen weisen darauf hin, dass die Spaltpilze nicht in derselben Weise von denselben antipyretischen Mitteln berührt werden; von dem einen werden sie rasch gelähmt, von den anderen kaum berührt.

Binz schliesst seinen Vortrag mit den Worten: „Der bisherige Gang der Geschichte der Therapie und die neueren Ergebnisse ätiologischer und pharmacologischer Forschung berechtigen zu der Annahme, dass es bei fortgesetzten wissenschaftlichen Arbeiten und practischen Beobachten möglich sein werde, für jede Art der infectiösen oder septicaemischen Erkrankung das specifische Gegengift aufzufinden.“

Es ist nun von den Recurrens-Bacillen bekannt, dass diese schon durch eine Erwärmung des Körpers auf  $+ 41^{\circ} \text{C}$ . getödtet

---

1) Ueber die Wirkung und den Gebrauch antifebriler Arzneimittel und über den Einfluss innerer Arzneimittel auf die Septicaemie und andere Infectionskrankheiten. Bericht der Wiener med. Presse No. 38. 1881. von dem internat. med. Congr. in London.

werden, von den anderen pathogenen Bakterien ist dieselbe Erscheinung noch nicht sicher festgestellt, aber doch wohl ebenso anzunehmen.

Zum wenigsten ist es feststehend, dass die Entwicklung dieser Bakterien an enge Temperaturgrenzen gebunden ist. Man könnte demnach fast zu der Ansicht kommen, dass die Natur sich durch Temperaturerhöhung selbst helfen will, dass die Bakterien bei  $+40-42^{\circ}\text{C}$ . im Körper vernichtet werden und der kranke Körper dadurch gereinigt wird.

Der verderbliche Einfluss einer solchen Temperaturerhöhung auf den menschlichen Körper hat wohl mit Recht die Mediciner abgehalten, die Wärme zu begünstigen, — vielleicht ändern sich auch hier die Ansichten. Moussons<sup>1</sup> berichtet über einen Fall von Temperatur-Steigerung auf  $43,7^{\circ}\text{C}$ . bei einem blatternkranken jungen Mann. Der Patient genas unter Anwendung von kalten Bädern. Sollte aber die hohe Temperatur nicht ein Hauptmittel, ein Antisepticum par excellence, gewesen sein?

Besonders betonen muss ich noch, dass die Wärmesteigerung nur durch die Wasserstoffbildung zustande kommen kann, eine Contraction der Gefäße, welche von Binz erwähnt wird, kann erst in zweiter Linie in Betracht kommen. Wer denkt bei der Eigenwärme der Pflanzen wohl an andere Erklärungen, als an chemische. — Durch Versuche von Eriksson<sup>2</sup> ist bekannt, dass eine intramoleculare Wärmebildung bei Pflanzen stattfindet, welche bei höheren Pflanzen  $+0,2^{\circ}\text{C}$ ., bei gährender Hefe bis zu  $+3,9^{\circ}\text{C}$ . beträgt; diese Wärme wird direct durch Gasaustausch in den Zellen gebildet, bei Abschluss von Sauerstoff. Bei Gegenwart von Sauerstoff steigt die Temperatur bei den höheren Pflanzen um einige Grade. Ich glaube, wir dürfen diese Vorgänge dreist den Wärmeprocessen im Thierkörper an die Seite stellen. — Wärme wird in beiden Fällen auf chemischem Wege gebildet, und im Thierkörper wird die Wärme regulirt durch die Verdunstung und letztere wohl wieder regulirt durch Contraction der Gefäße und Nerventhätigkeit.

Im Anschluss an dieses Referat über pathogene Bakterien gestatte ich mir eine vorläufige Mittheilung über einige Spaltpilze

1) Moussons, Gaz. hebdomad. des sciences med. de Bordeaux von 1881.

2) Untersuchungen des bot. Inst. zu Tübingen. Bd. 1.

zu machen, die ich im Frühjahr 1882 in der ostfriesischen Marsch gefunden habe.

Am 17. Mai erregten schwarzgraue schaumiglockere Massen, welche auf der Oberfläche des Wassers schwammen, meine Aufmerksamkeit. Anfangs hielt ich die Massen für Ofen-Russ, und hätte dieselben wohl nicht weiter beobachtet, wenn in der Nähe Wohnungen gewesen wären. Letztere waren aber ziemlich entfernt, so dass ich meine erste Ansicht fallen lassen musste.

Die Massen wurden vom Wasser nicht benetzt.

Eine vorläufige kleine Probe zeigte unter dem Mikroskop bei circa  $800 \times V$ . einige Algen, eine Diatomeen, alles Uebrige bestand aber aus einer Bacterie, welche ungefähr dieselbe Länge, aber 2 — 3fache Dicke des Bacterium term. besass. Aehnlichkeit besaßen die Zellen mit Bacterium litoreum. Warm.; doch stimmte mit letzterem der Standort nicht überein.

Bacterium litoreum findet sich nach Warming nur im Meerwasser, während diese Bacterie mitten im Marschlande in der Nähe Emdens auftrat.

Nach zwei Tagen besuchte ich denselben Fundort wieder, um eine grössere Menge zu sammeln. Die Massen schwammen jetzt aber nicht mehr auf der Oberfläche des Wassers, sondern waren mehr oder weniger untergetaucht; ich sammelte circa 100 C. C., einige Tage später war überhaupt nichts mehr zu sehen.

In der ersten Zeit waren neben dem erwähnten Bacterium einige wenige Bacillen zu sehen. Jetzt nach vier Wochen sind die Bacillen in sehr grosser Menge vorhanden, während das ursprüngliche Bacterium verschwunden ist. Die Bacillen hängen fadenförmig oft zu mehreren zusammen, und zeigen vielfach Sporenbildung, die Sporen sind auf die Länge des Fadens vertheilt.

Bekanntlich sind in unserer Marschgegend die Malariafieber zu Haus und treten zu Zeiten epidemisch auf. Letzteres würde sich leicht durch die Lebensbedingungen der Bacterien erklären lassen, auch durch die von mir soeben erwähnten Erscheinungen. Anfangs fettig lockere Massen, die vom Winde leicht verstäubt werden können, später Ablagerung der Massen am Boden. Aus diesen Gründen hege ich Verdacht, in diesen Russ ähnlichen Massen die Malaria-Bacterien vor mir zu haben. Nicht das Bacterium, sondern den Bacillus halte ich für den Malariapilz.

Ein kurzer Fieberanfall, der mich selbst heimsuchte, nachdem ich einige Tage mit den Bacterien gearbeitet hatte, bestärkt meine Vermuthung.

Selbstverständlich kann die Frage nur durch Thierversuche entschieden werden; leider habe ich selbst bis jetzt keine Zeit und Gelegenheit dazu übrig gehabt, dagegen Material an die Herren Cohn und Koch gesandt, auch später an Herrn Professor Klebs in Zürich.

Bekanntlich sind die Malaria-Bacillen in den römischen Sümpfen schon vor einigen Jahren durch Klebs und Tommasi-Crudeli gefunden, auch in Frankreich durch Dr. Laveran, aber es ist nicht möglich, nach den vorhandenen Beschreibungen einen Anhaltspunkt zu bekommen, ob diese Bacillen etwa mit unseren ostfriesischen identisch sind.

Soweit mein Material reicht, übersende ich gern Proben an Interessenten.

(Fortsetzung im nächsten Heft.)

---

## Ueber den chinesischen Zimmt.

Von F. A. Flückiger.

Trotz der grossen Menge des aus China kommenden Zimmts war die Abstammung desselben bisher nicht mit aller Sicherheit bekannt. Der um die Lösung derartiger Fragen hochverdiente Director des Garten von Kew, Sir Joseph D. Hooker, veranlasste den Colonialminister, Earl of Kimberley, einen Beamten der Forstverwaltung in Hongkong, Charles Ford, im Mai 1882 nach den Gegenden im Gebiete des Westflusses, Sai Kong (Si Kiang, der westliche der drei bei Canton mündenden Flüsse) auszusenden, um an Ort und Stelle in den Zimmtgegenden selbst alle wünschbare Erkundigung einzuziehen. Am 9. August hat Ford über die Ausführung seines Auftrages den folgenden Bericht erstattet, welcher, am 26. August von dem Colonialsecretariate in Hongkong veröffentlicht, vor uns liegt.

Es gelang dem Reisenden, aus den Bezirken Loting, Taiwu und Lukpo nicht weniger als 1700 junge Zimmpflanzen nach Hongkong zu bringen, um dieselben in geeignete Länder des eng-



lischen Colonialreiches zu verbreiten. Die Jahreszeit war schon zu weit vorgerückt, so dass Samen nur noch von einigen verspäteten Bäumen zu erlangen waren. Da dieselben, wie es bei den Lauraceen ziemlich allgemein der Fall ist, ihre Keimkraft bald einbüßen, so wurden sie sofort in Töpfe gesät, in welchen sich eine Anzahl kräftiger Pflanzen entwickelten. Der Zeitpunkt der Reise war so gewählt worden, dass Ford die Mehrzahl der Zimmbäume in Blüthe traf und Zeuge der Einsammlung und Zubereitung der Rinde war; er brachte auch die betreffenden Werkzeuge für die Sammlung des botanischen und forstwirthschaftlichen Amtes in Hongkong und für das Museum in Kew mit.

Der Baum, welcher ausschliesslich die aus China zur Ausfuhr gelangende Zimmrinde liefert, stellt sich als *Cinnamomum Cassia* Blume heraus; die Chinesen nennen ihn Ynk Qwai she. Der grösste, den Ford sah, mass bei ungefähr 40 Fuss Höhe etwa 3 Fuss im Umfange; sein Alter wurde auf 50 Jahre geschätzt. *Cinnamomum Cassia* ist demnach ein mittelmässiger Baum, dessen Schönheit durch die steife Belaubung beeinträchtigt erscheint. Die jungen Zweige sind ungleich vierseitig und mit hübschem gelbem Flaume bekleidet, ebenso die Blattstiele und Blütenstände. Die lederigen Blätter sind gegenständig, an älteren blühenden Trieben 1 bis  $1\frac{1}{2}$ , seltener  $2\frac{1}{2}$  Decimeter lang, bis  $6\frac{1}{2}$  Centimeter breit, von länglich eiförmigem, nach unten schwach verschälertem Umrisse, die reichlich 2 Millimeter dicken Blattstiele zeigen höchstens 15 Millimeter Länge. Oberseits bildet das kupferrothe, zwischen den drei Hauptnerven aus glänzend bräunlich grünem Grunde hervortretende Adernetz der Blätter, besonders unter der Loupe, eine zierliche Zeichnung. Die untere Blattfläche ist bläulich grün, sehr schwach flaumig. Die Seitennerven verlaufen zur Blattspitze und sind auf der oberen Fläche vertieft, auf der untern sehr deutlich erhaben; in jüngern Blättern entspringen sie am Blattgrunde, in ältern 2 bis 10 Millimeter höher. Die bis über 15 Centimeter langen Blütenrispen sind blattwinkelständig oder endständig. Der Blütenstand zeigt die verwickelte, für die *Cinnamomum*-Arten bezeichnende, gemischt botrytisch-cymöse Ausbildung, wie sie z. B. in Berg und Schmidt, Tafel V, d dargestellt und in Luerssen's medicinisch-pharmaceutischer Botanik II, 558 kurz geschildert ist. Die höchstens 1 Centimeter langen Blütenstielchen tragen 3 bis 5 Blüten und gehen von zweimal gabeltheiligen Zweigen der

3 oder 5 Astpaare ab, welche dem obern Drittel der Hauptaxe angehören. Das gelblich grüne Perigon besteht aus einer 2 Millimeter langen Röhre mit 5 eben so langen Zipfeln; etwas kürzer bleiben Griffel und Staubgefässe, kaum halb so lang die purpurnen, herzförmigen Staminodien und noch kürzer sind die weisslichen Drüsen an der Basis der Staubgefässe. Die dunkel purpurne, eiförmige Frucht ist gegen 14 Millimeter hoch; vor der Reife gesammelt, stellt sie die altberühmten Flores Cassiae, Cassia buds des englischen Handels, dar. Mit Recht wurde dieses Gewürz früher mehr geschätzt,<sup>1</sup> als es jetzt der Fall ist, denn gerade diesen halbreifen Früchten ist der feinste Zimmtgeschmack am kräftigsten eigen, kaum weniger den Blattstielen; etwas geringeres Aroma besitzt die Rinde, am wenigsten ist dasselbe in den Blättern entwickelt.

Die hellbraune Rinde sechsjähriger Stämme ist ungefähr  $1\frac{3}{4}$  Millimeter ( $\frac{1}{16}$  to  $\frac{1}{12}$  inch) an alten Stämmen bis über 12 Millimeter dick; an letztern dunkelbraun und meist reich mit Flechten besetzt, je älter desto aromatischer.<sup>2</sup>

Die obige Schilderung Ford's entspricht, so weit sich übersehen lässt, der Beschreibung und schönen Abbildung, welche Berg und Schmidt, Tafel V. d, unter dem Namen *Cinnamomum aromaticum* Nees vorführen, so dass dieser von jeher als Stammpflanze des chinesischen Zimmts angegebene Baum durch diese englischen Bemühungen endgültig in sein Recht eingesetzt ist. Die dagegen laut gewordenen Zweifel scheinen gerade den Anstoss zu diesen interessanten Ermittlungen gegeben zu haben.

Ford traf weder an den oben genannten Hauptplätzen der Zimmtcultur, noch in weniger bedeutenden, von ihm gleichfalls besuchten Zimmpflanzungen besondere Formen des *Cinnamomum Cassia*, noch irgend einen andern Zimmtbaum; seine eigenen Erfahrungen, so wie vielfache Erkundigungen bei Pflanzern sprechen dafür, dass nur dieser Baum den chinesischen Zimmt und die sogenannten Zimmtblüthen, Cassia buds, liefert. Wenn auch *Machilus velutina* Champ., genannt worden ist, so mag dieses darin seinen Grund haben, dass diese südchinesische Lauracee sich

---

1) Flückiger, Pharmakognosie 564.

2) Diese Angabe stimmt mit meinen Erfahrungen; vergl. Pharmakognosie 558.

gelegentlich in Zimmpflanzungen findet, aber Zimmtrinde gibt *Machilus* nicht, sondern einen Schleim, welcher zur Herstellung von Räucherstäben (joss-sticks used for incense) Verwendung findet, indem man gepulverten Zimmt und Sandelholzpulver (*Santalum album*) mittelst des Schleimes zusammen knetet.

*Cinnamomum Burmanni* Blume, von welchem auch wohl chinesischer Zimmt abgeleitet worden ist, fand Ford nirgends cultivirt und die wenigen wildwachsenden Bäume dieser Art zeigten keine Spur von Schälung. Die Eingeborenen waren darin einstimmig, dass *C. Burmanni* keinen Zimmt liefere, nur eine alte Frau wollte wissen, dass die Rinde dieses Baumes, doch nur selten, zur Fälschung des Zimmts benutzt werde.

Nirgends fand Ford wildwachsende Bäume von *Cinnamomum Cassia* und kein Chinese hatte Kenntniss von solchen. Es muss dahin gestellt bleiben, ob der von Garnier und Thorel<sup>1</sup> im Mekong-Gebiete, ungefähr 19° nördl. Breite, beobachtete, doch wohl dort wildwachsende Zimmtbaum *Cinnamomum Cassia* ist.

Die drei Stapelplätze des chinesischen Zimmts sind 1) Taiwu, 23° 24' nördl. Breite, 110° 18' östl. Länge, in der Provinz Kwangsi, 2) Lukpo, 23° 6' nördl. Br., 112° 24' östl. L. und 3) Loting 22° 52' n. Br., 118° 2' ö. L., beide in der Provinz Kwangtung. Die genannten 3 Städte liegen in der Nähe ausgedehnter Zimmtgärten, über deren Ausdehnung Ford keine genügende Auskunft zu erlangen vermochte, wie ja wohl fast überall, nicht nur in China, dergleichen Nachforschungen ungerne gesehen werden; in Taiwu behauptete man, die Zimmcultur sei nicht in Zunahme begriffen. Diese Stadt liegt nur 180 Meilen westlich von Canton, 4 bis 5 Meilen vom Westflusse entfernt, aber die nächsten Zimmpflanzungen finden sich erst 25 bis 30 Meilen südwärts und sind zu Wasser nicht erreichbar. Vielleicht noch wichtiger ist jetzt schon Loting, welche Stadt man auf dem gleichnamigen südlichen Zuflusse des Westflusses mit Ueberschreitung des Nam Kong (die Angabe des Reisenden ist mir nicht klar) erreichen kann; die Entfernung der Stadt vom Westflusse beträgt 80 Meilen, 8 bis 10 Meilen weiter trifft man auf die ersten Zimmthaine. Dieselben umfassen in dieser Gegend, nach Aussage eines der grössten Pflanze, 1 Million Maus, ungefähr 52600 Acres (1 Acre = 0,404 Hectar) und sind

1) Flückiger, ebenda pag. 556.

in steter Ausdehnung begriffen. In der Umgebung von Loting wurde die Zimmtcultur erst vor 25 Jahren begonnen, weil die Revolution der Tai Ping sie in den früher damit gesegneten südlichen Bezirken unmöglich gemacht hatte. Von geringerer Bedeutung ist Lukpo am Nordufer des Westflusses; die nächsten Pflanzungen liegen 15 Meilen landeinwärts.

Hier und da zeigen sich ferner in der Nähe des Westflusses vereinzelte Zimmtgärten, deren unbedeutender Ertrag auf Booten nach den grossen Schiffen gebracht wird, welche nach Canton fahren.

Am südlichen Ufer des Westflusses, 25 Meilen oberhalb der Mündung des Loting, liegt die kleine Stadt To Shing, in deren Umgebung einige Zimthaine schon seit zehn Jahren im Rückgange begriffen sind, weil die Verkaufspreise nicht mehr lohnend gefunden werden. Dieses ist jedoch das einzige derartige Beispiel, das zu Ford's Kenntniss kam.

Im Januar beginnt die Samenreife des Zimmtbaumes, dann muss der Boden bereit sein, weil die Samen nur kurze Zeit keimfähig bleiben und nur unter der Bedingung einige Zeit ruhen dürfen, dass man sie mindestens eine Woche lang in dünner Schicht ausgebreitet trocknen lässt; in grösseren Haufen würden sie durch Gärung leiden. Dieselben werden je nach dem Eintritte der Reife gesammelt und im Februar oder Anfangs April in etwas erhöhte Beete ausgesät; nach 3 Wochen erscheinen die jungen Pflanzen über dem Grunde. Sie müssen von Unkraut freigehalten und nöthigenfalls bewässert werden, bis man sie in die eigentlichen Pflanzungen versetzt, was im März, April und Mai des folgenden Jahres zu geschehen pflegt.

Für dieselben wählt man Abhänge, wie sie in den genannten bergigen Zimmtgegenden, fast mit Ausschluss ebenen Grundes, gegeben sind und in Winkeln von 50° bis 30° ansteigen; Höhenlagen verschiedenster Art zwischen 300 bis 1000 Fuss über Meer scheinen sich gleich gut zu eignen. Sind dieselben sehr dicht mit Gras und Farnen, meist *Gleichenia dichotoma*, bestanden, so brennt man diese Vegetation nieder; von Düngung ist in keinem Falle die Rede. Der Boden wird umgegraben und in Terrassen von ungefähr 3 Fuss Abstand verwandelt, welche oft erheblich weniger als  $\frac{1}{2}$  Meter Breite erhalten. In diese steckt man die ein oder anderthalb Jahre alten Pflänzlinge mit einem Stücke ihrer

einen Fuss langen Pfahlwurzel; die Blätter werden mit Ausnahme des obersten Paares beseitigt.

Die Schälung wird an sechsjährigen Bäumen vom März bis Mai vorgenommen; später verliert sich, nach Aussage der Pflanzer, das Aroma.<sup>1</sup> Die Stämme, welche alsdann ungefähr 26 Millimeter dick sind, werden bis fast auf den Grund abgeschnitten, in Häusern oder Schuppen in der Nähe untergebracht, von Zweigen und Blättern befreit, in Entfernungen von 4 Decimetern mit Ringelschnitten versehen und der Länge nach in zwei gegenüberliegenden Richtungen aufgeschlitzt. Um die beiden Rindenstreifen abzulösen, bedient man sich eines eigenthümlichen Hornmessers. Alsdann werden dieselben mit Hülfe eines kleinen Hobels (plane) vom Korke befreit, nach einem Tage in Bündel von nahezu 46 Centimeter Durchmesser gepackt und den Händlern in den Städten abgeliefert.

Der Bezirk Loting wird im Jahre 1882 muthmasslich 50000 Piculs Zimmt geben, Taiwu ungefähr 32000. 1 Acre mit Zimmt bestandenen Grundes mag durchschnittlich etwa 11 Picul Rinde liefern, welche gegenwärtig dem Pflanzer 18,70 Dollars eintragen. Ausserdem verkauft derselbe aber auch noch die Zweige, die Blätter und die unreifen Früchte. Die ersteren bilden einen wichtigen Artikel des Binnenhandels in China, aus den Blättern wird in Canton ätherisches Oel destillirt<sup>2</sup> und die „Cassia buds“, Flores Cassiae, werden zum Theil aus China ausgeführt. 1878 empfing Hamburgk davon 1819 Centner. Es genügt, in den Reihen der Zimmtterrassen in Abständen von je 50 bis 100 Fuss einen Baum zehn Jahre oder länger stehen zu lassen, um stetsfort die zu neuen Anlagen erforderliche Menge Samen zu erhalten. Solche ältere Bäume werden jedoch auch gefällt, wenn Nachfrage nach dickerer Rinde eintritt.

Aus der Handelsstatistik von Canton ergibt sich, dass die Zimmtausfuhr seit 20 Jahren nicht abgenommen hat, obwohl die Verkaufspreise 1875 auf die Hälfte derjenigen von 1862 fielen und seitdem nicht höher gegangen sind. Die Ausfuhr von Pakhoi<sup>3</sup> kommt neben Canton nicht in Betracht; der letztere Hafen

1) Auffallender Widerspruch mit der Angabe (p. 837) dass alte Rinde kräftiger schmecke!

2) Flückiger, Pharmakognosie p. 561, 560. Vergl. auch Schär, Archiv der Pharmacie 220. (1882) 492.

3) Flückiger; l. c. p. 560, Anmerkung 1. — Ausfuhr von Pakhoi 1798 Picul im Jahre 1881.

versciffte nachstehende Mengen Zimmt, *Cassia lignea* des englischen Handels:

1862	7683 Piculs zu 46,479 Kilog.	1872	70571 Piculs
1863	8374 -	1873	53819 -
1864	13851 -	1874	56810 -
1865	23514 -	1875	55898 -
1866	23960 -	1876	39641 -
1867	24660 -	1877	53877 -
1868	36055 -	1878	73911 -
1869	40686 -	1879	92964 -
1870	34426 -	1880	38053 -
1871	58406 -	1881	54526 -

Ich füge aus andern Quellen noch bei, dass in Canton, dem eigentlich einzigen Stapelplatze Chinas für dieses Gewürz, das Geschäft fast ganz in den Händen einer Gilde reicher chinesischer Händler liegt, welche z. B. vom Mai 1879 bis April 1880 nicht weniger als 166000 Kisten = 83000 Piculs Zimmt in Händen hatte.

1879 wurde als Werth der obigen 92964 Piculs Zimmt in Canton die Summe von 549086 Haikwan Taels angegeben. 1 solches Tael = 1,46 Dollars; 1 Dollar ungefähr =  $4\frac{1}{2}$  Mark.

Durch Ford's Bericht ist nun die Herkunft des in grösster Menge auf den Weltmarkt kommenden Zimmts festgestellt; wahrscheinlich ist auch die graue Sorte, welche in London Chinese Cinnamon heisst,<sup>1</sup> nur eben die ungeschälte Rinde des gleichen Baumes. Es bleibt nun noch Auskunft zu wünschen übrig in Betreff der so auffallenden geringen Zimmtrinden.<sup>2</sup>

Der Subdirector des Gartens von Kew, Herr Thiselton Dyer, hatte die Güte, mich durch einige Zweige der von Ford gesammelten Pflanze zur Vergleichung derselben mit den bisherigen Beschreibungen und Abbildungen in Stand zu setzen.

## Das Ausscheuern der Glasgefässe.

Von Alexander Müller-Berlin.

Zur Entfernung von Schmutz, der sich in Wasser oder in verdünnter Säure oder Lauge nicht löst, aus Hohlgefässen bedient

1) Flückiger, l. c. 557.

2) ebenda 559.

man sich der mannichfachsten mechanischen Hilfsmittel, nämlich eiserner Ketten oder Kugeln, Sand, Bleischrot, Hand- und Maschinenbürsten. Die Wahl richtet sich weniger nach der Qualität des Schmutzes, als nach finanziellen Erwägungen betr. die Kosten des Scheuermittels, der Handarbeit, der Abnutzung oder Gefährdung der Gefässe u. s. w.

Wir beschränken uns heute auf das Ausscheuern von Glasgefässen. Die Benutzung von Fluss- oder Seesand verbietet sich, weil der harte Quarzsand, besonders als kantiger Flusssand, das Glas ritzt und so allmählich blind macht, wenn es nicht schon wegen der Anritzung, nach dem Princip der Bologneser Fläschchen, vor dem deutlichen Blindwerden springt. Das Ausscheuern von Glasgefässen mit Quarzsand ist darum ein für allemal verwerflich.

Sehr verbreitet ist das Flaschenreinigen mittelst Bleischrot; letzteres ist ein vortreffliches mechanisches Hilfsmittel, indem das Blei nicht nur dem Glas gegenüber sehr weich ist, sondern zugleich wegen des hohen specifischen Gewichts energisch drückt und reibt, auch käuflich in allen Korngrössen bequem zu haben ist. Leider nur ist das Blei etwas schmierig und dazu äusserst giftig! Es giebt in städtischen Molkereien gläserne Milchflaschen, welche durch tägliches Ausscheuern mit Bleischrot wie mit Graphit ausgekleidet erscheinen! Der Ueberzug lässt sich zwar leicht durch verdünnte (schwefelsäurefreie!) Salpetersäure entfernen; die meisten Molkereien aber wissen das nicht, oder thuen es nur dann, wenn das Aussehen zu unappetitlich geworden ist — wie manches Kind mag inzwischen von Bleikolik geplagt worden sein!

In Bier- und Weinflaschen bemerkt man diese Bleiumkleidung kaum jemals. Theils werden sie nicht so oft wie Milchflaschen ausgescheuert, theils bestehen sie aus farbigem Glas, theils löst sich das Blei in dem säuerlichen Inhalt — nur beobachtet man mitunter ein in der Bodenfalte eingeklemmtes Schrotkorn. Das Scheuern von Glasflaschen, welche für Getränke bestimmt sind, mit Bleischrot sollte ein für allemal polizeilich streng verboten sein!

Die Anwendung von Flaschenbürsten begegnet den Missständen von Quarzsand und Bleischrot, die Bürsten legen sich aber nicht so gut an die Glaswand an, besonders in den Falten und Ecken, und fordern desshalb grössere Mühwaltung und Achtsamkeit.

In chemischen Laboratorien benutzt man hie und da Kupferhammerschlag statt Sand — ein ganz vortreffliches Scheuermittel; nur sollte immer eine Spülung mit Säure nachfolgen, um etwa rückständiges Kupferoxyd sicher zu beseitigen!

Den anhaftenden Schlamm entfernt man, namentlich aus werthvolleren Gläsern, durch Ausschwenken mit Papierschnitzeln oder Leinwandläppchen.

In Haushaltungen bedient man sich zum Ersatz für Sand theils der Herdasche, theils grobkörnigen Salzes. Reine Holzasche mit den eingemengten Kohlenstückchen ist sehr zu empfehlen, sie wirkt gleichzeitig chemisch durch ihren Pottaschegehalt. Torf- und Steinkohlen-Asche ist wegen eingemengten scharfen Sandes zu verwerfen.

Das gewöhnliche Siede-Kochsalz eignet sich wegen seiner feinblättrigen Textur weniger zum Scheuern, als das massivere Seesalz oder Steinsalzpulver. Wo das entstehende Salzwasser Verwerthung findet, wie in Landwirthschaften u. s. w., ist das Scheuern mit Salz sehr zu empfehlen.

Für grössere Anlagen ist als beachtenswerthes Scheuermaterial zu nennen Sand von silicatifreiem Gyps und Marmor, sowie Knochenschrot.

Bei der Fabrikation von Knochenmehl entstehen aus den widerstandsfähigeren Röhrenknochen als Zwischenproduct Knochengraupen, welche zum Flaschenspülen recht geeignet sind. Auf meine Veranlassung haben manche Knochenmehlfabriken solche Knochengraupen angeboten, aber nur wenige Liebhaber gefunden.

Sand aus Gyps und Marmor ist im Allgemeinen weniger sicher quarzfrei zu erhalten; Gyps löst sich ausserdem nicht unbeträchtlich in Wasser auf und es muss bei seiner Anwendung gut nachgespült werden.

Neuerdings hat sich Herr Dr. A. Frank, früher Fabrikbesitzer in Stassfurt, jetzt Glashüttendirector in Charlottenburg bei Berlin, ins Mittel geschlagen und liefert sehr reinen Marmorsand von jeder Körnung zum Flaschenspülen zu billigen Preisen und mache ich hierauf vor allen die Molkereibesitzer aufmerksam, welche Milch in Glasflaschen verkaufen.

Im Anschluss hieran erwähne ich für analytische Laboratorien, wo es darauf ankommt, aus Kolben und Flaschen den anhaftenden Schlamm nicht zu beseitigen, sondern zu sammeln, z. B. auf Fil-



tern, die Cautschukwischer, die sich mir seit einer langen Reihe von Jahren unentbehrlich gemacht haben. Man schneidet aus Cautschukplatten meisel- oder zungenförmige Stücken heraus und bohrt in das dickere Ende einen zugespitzten Messing- oder Platindraht als Stiel ein. Mit Hülfe dieser Wischer mit ihren biegsamen Stielen ist man im Stande jede Glasflasche gewissermaassen auszulecken; auch für Becher und Schalen ziehe ich die Wischer den gebräuchlicheren Haarpinseln oder Federn bei weitem vor, in welcher sich zufolge ihrer faserigen Structur Theile des zu sammelnden Niederschlags einfuttern, und aus welchem sich stickstoffhaltige Substanz abfasert, die bei exacten Stickstoffbestimmungen das analytische Resultat stören, z. B. bei Untersuchung des Schlammes von städtischer Spüljauche und andern Schmutzwässern.

Wo es endlich gilt, Glas- und Porzellengefässe aufs Sauberste von verschiedenartigster anhaftender organischer Substanz zu reinigen, bringe ich das Gemisch von Schwefelsäure und Bichromat in Erinnerung, was vor Benzin, Aether, Alkohol etc. die unbestreitbarsten Vorzüge besitzt. Ich halte immer auf einen Vorrath von solcher chromsäurehaltigen Schwefelsäure, zu welcher die Säure aus Exsiccatoren und das Chromat von Salpetersäurebestimmungen passende Verwendung findet, und spüle besonders gern meine Maassgefässe damit, um deren Benetzbarkeit aufzufrischen.

---

## B. Monatsbericht.

---

**Fadenziehende Milch.** — Die fadenziehende Milch ist nach den Untersuchungen von Schmidt-Mühlheim dadurch charakterisirt, dass zunächst normal erscheinende Milch nach einigem Stehen eine schleimige Beschaffenheit annimmt und dass sie sich in diesem Zustande in lange Fäden ausziehen lässt. Da längst feststeht, dass derartige Milch eine starke Infectionsfähigkeit besitzt, so dass sie mittelst sehr kleiner Quantitäten auf grosse Mengen gesunder Milch binnen kurzer Zeit übertragen werden kann, so liegt die practische Wichtigkeit hierauf bezüglichlicher Untersuchungen klar vor Augen.

Die Ursache der Veränderung ist ein theoretisch interessanter Gährungsvorgang. Verf. fand charakteristische Mikroorganismen, welche als das Ferment der schleimigen Gährung anzusehen sind und nicht das Casein, sondern den Milchzucker zersetzen.

Temperaturen von 60° C., sowie eine Reihe der gewöhnlichen Desinfectionsmittel tödten das Ferment.

Man kann Milch vor Infection mit diesen Mikroorganismen schützen, sobald man dieselbe kocht oder doch wenigstens auf 60 bis 70° erwärmt.

Verf. schreibt den Ursprung und die Verbreitung der fadenziehenden Milch der Unreinlichkeit der Milchgefäße zu, da wohl kaum das Ferment mit der Milch den Euter verlässt. Behandeln der Gefäße mit heissem Wasser macht die Ausbreitung unmöglich. (*Pflüger's Archiv durch Pharm.-Centralkh.* No. 32.) G. H.

**Den quantitativen Nachweis von Carbolsäure** in einem Vergiftungsfalle führte H. Fleck in der Weise, dass er die entsprechend zerkleinerten Leichentheile mit zweiprocentiger Schwefelsäure einer zweimaligen Destillation unterwarf und durch Ausschütteln eines Theils des Destillats mit Aether und Verdunstenlassen der ätherischen Flüssigkeit Phenol (das als solches durch Behandlung mit Brom und Salpetersäure durch Darstellung der krystallinischen Substitutionsproducte: Tribromphenol und Trinitrophenol erkannt wurde) in Substanz erhielt, den anderen Theil des Destillats aber mit Bromwasser versetzte und den entstandenen in Wasser völlig unlöslichen Niederschlag von Tribromphenol trocknete, wog und auf Phenol umrechnete. (*Repertor. anal. Chem.* 1882. No. 19.) G. H.

**Für die Volumveränderung der Metalle beim Schmelzen** hat man bisher als allgemeine Regel angenommen, dass die Flüssigkeiten, wenn sie in den festen Aggregatzustand übergehen, sich zusammenziehen und mithin die festen Stoffe bei der Temperatur des Schmelzpunktes ein höheres specifisches Gewicht haben müssen, als die durch Schmelzen aus ihnen entstandene Flüssigkeit.

Als bemerkenswerthe Ausnahme galt die Thatsache, dass das Eis leichter als das Wasser ist, zu welcher sich noch die Beobachtung des Schwimmens des festen Gusseisens auf dem geschmolzenen hinzugesellt. Genaue Untersuchungen von F. Nies und A. Winkelmann haben nun Resultate geliefert, welche dahin führen, als Regel über das Verhalten der Metalle im Momente des Ueberganges aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand den Satz aufzustellen: die Metalle dehnen sich im Momente des Erstarrens aus, so dass das feste Metall weniger dicht ist, als das flüssige bei gleicher Temperatur.

Das erste Metall, welches der Untersuchung unterworfen wurde, war das Zinn. Es wurde vorsichtig andauernd durch seine ganze Masse auf seinem Schmelzpunkt ( $226,5^{\circ}$ ) erhalten und es ergab sich, dass das feste Metall auf dem flüssigen schwamm, und zwar nicht bloß beim vorsichtigen Auflegen, sondern auch nach dem Untertauchen stieg das feste Zinn rasch an die Oberfläche und ragte über diese hervor. Das Verhältniss zwischen den specifischen Gewichten im festen und flüssigen Zustande konnte dadurch festgestellt werden, dass ermittelt wurde, wie viel von schwerem Kupfer an einem Stück Zinn befestigt werden musste, damit der combinirte Körper weder Auftrieb zeigte noch untersank; es ergab sich das Verhältniss von 1 : 1,007, d. h. beim Erstarren erfährt das Zinn eine Volumzunahme von 0,7 Proc. Diese Differenz ist fast ebenso gross wie diejenige, welche zwischen den Dichten des festen Zinns bei  $0^{\circ}$  und  $100^{\circ}$  besteht. Das Blei liefert kein so entschiedenes Resultat und ebenso Cadmium; Zink dagegen verhielt sich wie das Zinn, doch zeigte sich hier nur eine Ausdehnung von 0,2 Proc.

Beim Wismuth ist der Fundamentalversuch des Schwimmens des festen auf dem flüssigen Metalle besonders leicht auszuführen, indem hier die Differenz der Dichten am grössten von den bisher untersuchten Fällen ist. Das flüssige Wismuth ist um mehr als 3 Proc. dichter, als das feste. Da auch Cadmium, Kupfer und Eisen ein übereinstimmendes Resultat lieferten, von den acht untersuchten Fällen also sechs beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Zustand eine Ausdehnung zeigten, dürfte für die Metalle die oben angegebene Regel aufgestellt werden. Referent hält es für beachtenswerth, dass gerade diejenigen Metalle, welche krystallinisch erstarren, die Ausdehnung am stärksten zeigen. (*Durch Industrie-Bl.*, 1882. No. 35.) G. H.

**Ueber die Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode.** — Als das empfehlenswertheste Ausführungsverfahren der Molybdänmethode hat sich nach den von Stünkel, Wetzke und Wagner angestellten eingehenden Versuchen das folgende erwiesen.

25 C. C. kieselsäurefreier Phosphatlösung, in welchem beispielsweise 0,1 g. bis 0,2 g. Phosphorsäure enthalten seien, werden in einem Becherglase mit so viel concentrirter Ammonnitratlösung (750 g. Ammonnitrat mit Wasser zu 1 Lit. gelöst) und so viel Molybdänlösung (150 g. molybdänsaures Ammon mit Wasser zu 1 Lit. gelöst und mit 1 Lit. Salpetersäure von 1,2 spec. Gew. gemischt) versetzt, dass die Gesamtflüssigkeit 15 % Ammonnitrat enthält und auf 0,1 g. Phosphorsäure nicht unter 50 C. C. Molybdänlösung vorhanden ist.

Die Mischung wird im Wasserbade auf 80 bis 90° C. erhitzt, etwa 1 Stunde zur Seite gestellt, dann filtrirt und der Niederschlag mit verdünnter Ammonnitratlösung (100 g. Ammonnitrat mit Wasser zu 1 Lit. gelöst) ausgewaschen. Der Niederschlag wird dann aus dem mit einem Platindraht durchstochenen Filter mit  $2\frac{1}{2}$  procent. Ammoniakflüssigkeit in das Becherglas gespült, reichlich nachgewaschen, durch Umrühren mit dem Glasstabe gelöst und eventuell noch so viel  $2\frac{1}{2}$  procent. Ammoniakflüssigkeit zugefügt, dass das Flüssigkeitsvolum circa 75 C.C. beträgt. Auf 0,1 g. Phosphorsäure werden jetzt 10 C.C. Magnesiamixtur (55 g. krystallisiertes Chlormagnesium und 70 g. Chlorammonium mit  $2\frac{1}{2}$  procent. Ammoniakflüssigkeit zu 1 Lit. gelöst) unter beständigem Umrühren eingetröpfelt; man stellt dann das Becherglas mit einer Glasscheibe bedeckt etwa 2 Stunden bei Seite, filtrirt hierauf den Niederschlag ab, wäscht mit 2 procent. Ammoniak aus bis zum Verschwinden der Chlorreaction und trocknet. Den trocknen Niederschlag bringt man in einen Platintiegel, giebt auch das zusammengeknäulte Filter mit hinein, glüht nach dem Verkohlen des Filters 10 Minuten über dem Bunsen'schen Brenner, darauf noch 5 Minuten über dem Gebläse, lässt im Exsiccator erkalten und wägt schliesslich.

Zur Begründung dieses Verfahrens führen die Verfasser folgende drei Hauptpunkte an:

1) Die Ausfällung und das Auswaschen des Molybdänniederschlages wird unter Anwendung von Ammonnitrat ausgeführt und zwar aus dem rein praktischen Grunde, um die Ausfällung zu beschleunigen und an Molybdän- und Salpetersäure zu sparen.

2) Der Molybdänniederschlag wird mit  $2\frac{1}{2}$  procent. Ammoniak von dem durchstochenen Filter abgespült und die Lösung direct mit Magnesiamixtur versetzt, während man sonst den Niederschlag im Filter mit erwärmtem concentrirtem Ammoniak löst, die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure abstumpft, die hierdurch warm gewordene Flüssigkeit kühlt, denn mit Magnesiamixtur versetzt und endlich mit Ammoniak um  $\frac{1}{3}$  verdünnt.

3) Die Magnesiamixtur wird unter Eintröpfeln und beständigem Umrühren der Lösung zugefügt; diese Vorsicht ist nöthig, weil ohne dieselbe ein unreiner Niederschlag und damit ein Zuviel an Phosphorsäure erhalten wird. (*Zeitschr. f. anal. Chemie*, XXI, 3.)

G. H.

**Trennung des Baryums von Strontium und Calcium durch neutrales chromsaures Kalium.** — Diese von Smith herrührende und später vielseitig bearbeitete Methode hält J. Meschezerski nach seinen Untersuchungen für wenig geeignet zu quantitativen Analysen und zwar aus folgenden Gründen: Das

chromsaure Strontium ist in Wasser und Essigsäure ziemlich schwer löslich; 1 Theil desselben löst sich bei 16° C. erst in 840 Theilen Wasser.

Bei Anwesenheit überschüssiger Essigsäure giebt neutrales chromsaures Kalium selbst in verdünnten Lösungen von Strontiumsalzen beim Stehen, noch leichter in der Siedhitze einen Niederschlag und man muss bei der Analyse einer Lösung von Baryum-, Strontium- und Calciumsalzen dieselbe bis zu einem Gehalte von 0,5—1,0% verdünnen, wenn man das Entstehen eines Niederschlages von chromsaurem Strontium vermeiden will. Zweitens ist das chromsaure Baryum in Wasser nicht ganz unlöslich; 1 Theil löst sich in 23000 Theilen siedenden Wassers, noch mehr, wenn Essigsäure zugegen ist. Drittens endlich hat das chromsaure Baryum grosse Neigung, fremde Salze mit nieder zu reissen. — Für qualitative Untersuchungen dagegen ist die besprochene Methode sehr gut verwendbar. (*Zeitschr. f. anal. Chemie* XXI, 3.)  
G. H.

**Analyse des Senfs.** — Die englischen Chemiker Leeds und Everhart haben eine Methode der Analyse des Senfs ausgearbeitet, welche sich nicht damit begnügt, den Grad der Feuchtigkeit und die Menge des Oels im Senfmehl zu bestimmen oder zur Entdeckung einer Verfälschung mit Mineralstoffen den Aschengehalt festzustellen, die vielmehr durchweg directe, auf einer wirklichen Trennung und Bestimmung der verschiedenen Bestandtheile beruhende Resultate liefert. Der Gang der Untersuchung ist folgender:

Nachdem in gewöhnlicher Weise Feuchtigkeit und Asche bestimmt worden sind, wird, um den Gehalt an fettem Oel zu finden, eine neue Probe des bei 105° getrockneten Senfmehls in einem Extractionsapparate mit Aether ausgezogen, der Aether aus dem tarirten Sammelkölbchen abdestillirt, das Kölbchen nebst Inhalt längere Zeit auf 100° erwärmt und gewogen; die Gewichtszunahme giebt die Menge des Oels an. Aus dem mit Aether erschöpften Senfmehl entfernt man allen Aether durch Verdunsten und behandelt nun die Probe im Extractionsapparate mit einer Mischung aus gleichen Theilen Alkohol und Wasser. Der verdünnte Alkohol löst sowohl das rhodanwasserstoffsäure Sinapin wie auch das myronsaure Kali, das Myrosin dagegen coagulirt er und lässt es nebst der Cellulose ungelöst. Den Inhalt des Kölbchens spült man in eine gewogene Platinschale, verdampft, trocknet bei 105° und wägt. Hierauf glüht man und wägt abermals; aus dem zurübleibenden schwefelsauren Kali berechnet man das myronsaure Kali und findet dann das rhodanwasserstoffsäure Sinapin aus der Differenz.

Nach der Extraction mit verdünntem Alkohol enthält das auf dem Filter befindliche Pulver nur noch Myrosin und Cellulose nebst ein wenig Farbstoff. Durch Behandlung mit einer halbprocentigen Sodalösung geht bei zweimaliger Wiederholung alles Myrosin in Lösung, während die Cellulose auf dem Filter gesammelt, getrocknet und gewogen wird, um dann endlich gegläht und durch Abzug des verbleibenden Aschengewichtes in ihrer richtigen Menge festgestellt zu werden. Die das Myrosin enthaltende Sodalösung aber wird mit Salzsäure annähernd neutralisirt, etwa 50 C.C. der Ritt-hausen'schen Kupfervitriollösung zugesetzt, genau mit verdünnter Natronlauge neutralisirt, worauf man den schweren grünen Niederschlag der Kupfer-Myrosin-Verbindung zunächst sich absetzen lässt, um ihn später auf einem gewogenen Filter zu sammeln, bei 110° zu trocknen und zu wägen. Jetzt wird er eingeäschert und durch Abzug der hinterbleibenden Asche von dem Gewicht des getrockneten Niederschlags die Menge des vorhanden gewesenen Myrosins gefunden.

In einem Mehl von braunem Senf wurden beispielsweise gefunden:

Feuchtigkeit . . . . .	6,78
Myronsaures Kali . . . . .	0,61
Rhodianwasserstoffsäures Sinapin .	10,97
Myrosin . . . . .	28,45
Fettes Oel . . . . .	29,22
Cellulose (aus der Differenz) . .	20,24
Asche . . . . .	3,73
	<hr/>
	100,00.

In derselben Probe Senf wurde durch eine Verbrennung der Gesamtstickstoff zu 5,337 Procent, und durch Schmelzen mit kohlen-saurem Natronkali und Salpeter und Bestimmung der Schwefel-säure die Gesamtmenge des Schwefels zu 1,489 Procent bestimmt. Berechnet man die im myronsauren Kali, rhodianwasserstoffsäuren Sinapin und Myrosin enthaltenen Mengen Stickstoff und Schwefel, so resultiren 5,342 resp. 1,50 Procent, was eine sehr genaue Ueber-einstimmung der durch Rechnung und der durch directe Bestim-mung erhaltenen Mengen dieser beiden Elemente erkennen lässt.

Das beschriebene Verfahren kann auch bei mit Stärke oder irgend welchem fremden Mehl verfälschten Senfmehl angewandt werden. Nach der Behandlung der Probe mit Aether und ver-dünntem Alkohol (die Verf. haben constatirt, dass Stärkemehl in verdünntem Alkohol völlig unlöslich ist) wird der Rückstand mit Malzaufguss oder verdünnten Säuren behandelt, um die Stärke in Glycose überzuführen, die dann in gewöhnlicher Weise bestimmt wird. (*Zeitschr. f. anal. Chemie* XXI, 3.) G. H.

**Zur Butterprüfung.** — Nach Veröffentlichung der Hehner'schen Methode der Butterprüfung wurden bekanntlich sehr bald Stimmen laut, welche die von Hehner aufgestellte Grenze 87,5 bis 88 % für die festen Fettsäuren bei reiner Butter als unzutreffend erklärten; mit Freude wurde daher die Modification der Hehner'schen Methode von Reichert begrüsst, der diesem Missstande dadurch abzuhelpen suchte, dass er die flüchtigen Säuren durch Destillation trennte. Die Hoffnung, durch dieses Verfahren weniger schwankende Grenzzahlen zu erhalten, erweist sich nach den Untersuchungen von J. Munier leider ebenfalls als eine trügerische.

Munier hat nämlich, um einen genaueren Einblick in die Schwankungen im Gehalte an flüchtigen Fettsäuren zu erlangen, ein ganzes Jahr hindurch jeden Monat einige als zweifellos rein bekannte und von verschiedenen Molkereien stammende Buttersorten geprüft (nach der Reichert'schen Methode mit nur unwesentlichen Abänderungen, z. B. der, dass die Seifenlösung mit Phosphorsäure statt mit Schwefelsäure zersetzt resp. destillirt wird) und ist zu dem auffallenden Resultate gelangt, dass der Gehalt an flüchtigen Fettsäuren im October, November, December und Januar am niedrigsten, während der der festen entsprechend erhöht ist. Im Februar zeigt sich plötzlich eine sehr merkliche Steigerung der flüchtigen Fettsäuren, die ungefähr bis August anhält, dann aber wieder stetig abnimmt. Die gefundenen niedrigsten Zahlen blieben beträchtlich hinter der von Reichert und Anderen festgestellten Grenze (12,5—14 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normal-Alkali für gute Butter) zurück, so dass eine Butter, die 10 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normal-Alkali brauchte, hiernach als mit circa 25 % fremdem Fett verfälscht hätte angesehen werden müssen.

Man muss deshalb, um sich vor Irrthum zu bewahren und doch keinen zu grossen Spielraum für die Fälschung offen zu lassen, für die verschiedenen Monate auch verschiedene untere Grenzen ansetzen; also für August bis October 11,0 C.C., für October bis März 10,0 C.C., für März bis Mai 12,1 C.C. und für Mai bis August 12,4 C.C.  $\frac{1}{10}$  Normal-Alkali. Immerhin wird bei der Beurtheilung von Butter eine gewisse Vorsicht nöthig bleiben, da man ja nicht immer sicher weiss, wann die betreffende Butter fabricirt ist, gross kann aber die Differenz bei der beschränkten Haltbarkeit der Butter nicht sein.

Es wäre von grossem Interesse, die Ursachen der Schwankungen in der Zusammensetzung der Butter kennen zu lernen. Nach Munier's Meinung ist die Nahrung jedenfalls weniger von Einfluss, denn das Ansteigen der flüchtigen Fettsäuren beginnt schon im Februar, wo die Kühe gewiss noch dasselbe Stallfutter haben, wie im December, während sie erst viel später auf die Weide kommen. Dagegen fällt das Ansteigen der Fettsäuren mit

dem Beginn der Lactationsperiode zusammen und ebenso die Abnahme mit der Beendigung derselben. (*Zeitschr. f. anal. Chemie* XXI, 3.) G. H.

**Tonga.** — Wenn schon die von England her als unübertreffliches Antineuralgicum angepriesene Tonga in Deutschland keinen festen Fuss hat fassen können, so erscheint es doch nicht uninteressant zu hören, was J. Moeller neuerdings über Herkommen und Beschaffenheit dieser Droge berichtet.

Die „Tonga“ präsentiert sich als grob zerschnittene und, wie aus dem reichlich beigemengten Pulver zu schliessen ist, auch mit stumpfen Werkzeugen gestampfte Stengelstücke von zwei auf den ersten Blick von einander unterscheidbaren Pflanzen. Das Gemenge hat einen, an *Foenum graecum* mahnenden Geruch.

Ein quantitativ überwiegender Theil der Droge besteht aus unregelmässig geformten, selten über 2 Centim. langen, bis fingerdicken, sehr leichten, porösen, an den Schnitt- und Bruchflächen ausgefaserten, rindenlosen, korkfarbigen oder mit schwarzbrauner Rinde bedeckten Fragmenten des Stammes; oder aus stielrunden, längsrippigen, federspuldendicken Stengeln; oder endlich aus flachen Rindenstücken, welche ihrer Grösse und Form nach augenscheinlich zu den erstgenannten Stammfragmenten gehören. Die Betrachtung eines Querschnittes mit der Loupe lässt schon mit Sicherheit die Zusammengehörigkeit der genannten Drogenbestandtheile erkennen und zeigt zugleich, dass dieselben einer monocotyledonen Pflanze angehören; denn innerhalb einer relativ dünnen, von weisslichen derben Strängen durchzogenen Rinde ist der Stamm aus dicht gelagerten, geschlossenen Gefässbündeln zusammengesetzt.

Dieser Theil der „Tonga“ hat einen specifischen, einen feinen, schwach an Vanille erinnernden Geschmack und stammt von *Rhaphidophora vitiensis* Schott, einer von den Fidschi-Inseln und den Neu-Hebriden bekannten Aroidee. Sie ist eine Varietät von *Rhaphidophora pertusa* Schott = *Monstera pinna-tifida* C. Koch, welche auf der Coromandalküste, auf Ceylon, Java, Timor und im tropischen Australien vorkommt. Es wird auch *Epipremnum mirabile* Schott = *Rhaphidophora lacera* Hassk. als Stampfpflanze angegeben, doch ist dies nicht wahrscheinlich, weil diese Art bisher nur auf Java gefunden wurde und die „Tonga“ unzweifelhaft von den Fidschi-Inseln stammt. Beide Gattungen sind übrigens nahe verwandt; sie gehören zu den Formen der Araceen, welche von A. Engler charakterisirt werden durch zweizeilig angeordnete Blätter, durch Zweige, die mit einem Blütenstande abschliessen und sich durch den in der Blattachsel entstehenden Spross fortsetzen, der selbst wieder in der folgenden Vegetationsperiode einen Blütenstand erzeugt. Die von



den Fidschi-Inseln stammende *Rhaphidophora* ist eine von den Eingeborenen „Nai-yalu“ oder „walu“ genannte Kletterpflanze, deren Stamm den vorliegenden Fragmenten zufolge mindestens stark daumendick werden muss.

Den zweiten, an Menge untergeordneten Bestandtheil der Droge bilden kleine, selten auch nur fingernagelgrosse Rindenstücke von höchstens Millimeterdicke, mit ockergelber bis ziegelrother, schülferiger Oberseite, dunkelbrauner, gerunzelter Innenseite, feinkörnig, brüchig, auf dem chocoladefarbigem Querschnitte zerstreute helle Pünktchen zeigend, vollkommen geruch- und geschmacklos.

Die Rinde stammt nach Moeller von *Premna taitensis* DC., einer auf den Gesellschaftsinseln wachsenden Verbenacee, von den Eingeborenen „Aro“ genannt. Der anatomische Bau der Rinde spricht zu Gunsten dieser Herleitung. Die Stammpflanze ist ein Strauch oder kleiner Baum mit etwas klebrigen Zweigen, gestielten, bis 8 Centim. langen, eiförmigen, kurz zugespitzten, an der Basis herzförmig abgerundeten Blättern, am Rande umgebogen, beiderseits kahl, oben glänzend. Blatt- und Blütenstiele sind zerstreut behaart. In eine endständige Rispe sind zahlreiche Blüten vereinigt, deren Kelche kurz becherförmig, fast zweilippig sind, deren kleine weissliche Blüten vier der Röhre angewachsene Staubgefässe besitzen. Die Frucht ist eine erbsenförmige Steinbeere mit je einem Samen in jedem Fache.

Verf. erwähnt noch ausdrücklich, dass die von ihm zu verschiedenen Zeiten aus Amerika bezogenen Proben von „Tonga“ unter einander vollständig übereinstimmten und nur die beiden beschriebenen Bestandtheile, niemals jedoch Blätter enthielten. („Amerikanische Drogen“, von Dr. J. Moeller, *Pharm. Centralh.* No. 28 — 33.)

G. H.

**Ueber *Chelidonium majus*** macht Thiebaud (Vevay, Indiana) die Mittheilung, dass die Leute in jener Gegend davon überzeugt seien, dass Schöllkraut nicht nur Schwindsucht verhindern, sondern auch sicher heile. Ein Mann, dessen Eltern an Lungenschwindsucht starben und der selbst auch Symptome derselben zeigte, wurde durch Schöllkraut von denselben befreit, befindet sich seit 10 Jahren wohl und nimmt bei eintretendem Husten Schöllkraut. Ein Mann in Lexington (Kentucky) war vor 2 Jahren als unheilbarer Schwindsuchtsandidat von den Aerzten aufgegeben. Er hörte von dem ersterwähnten Falle, gebrauchte ebenfalls Schöllkraut und ist jetzt im Alter von 65 Jahren gesund wie ein Fisch im Wasser. Es werden so viele verbürgte Fälle dieser Art berichtet, dass man annehmen muss, Schöllkraut berge mehr Tugenden, als man bisher glaubte. Die Art der Anwendung ist folgende: 60 bis 90 g. der frischen Wurzel werden in  $\frac{1}{2}$  Liter

Branntwein eine Woche macerirt und von der Flüssigkeit ein Theelöffel voll genommen, so oft erforderlich, also etwa dreimal täglich. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIII. 4. Ser. Vol. XI. p. 624 seq.*) R.

**Ueber einige Reactionen des Quecksilbersublimates** berichtet Debray, welcher dieselben gelegentlich einiger von ihm unternommener Arbeiten über eine neue Trennungsmethode der Platinmetalle beobachtete. Bekanntlich wird Sublimat durch eine Lösung von schwefliger Säure zu Calomel oder in Wasser unlöslichem Chlorür reducirt.

Die in der Kälte langsame Reaction wird in der Wärme schneller und nahe dem Sieden eine sehr beschleunigte. Enthält die Lösung zu gleicher Zeit eine beträchtliche Menge Chlornatrium, etwa das zwanzigfache Gewicht des Sublimates oder mehr, so erhält man keine Fällung von Calomel, so oft man auch zur Siedhitze erwärmen und schweflige Säure zusetzen mag. Die Vermuthung, dass Sublimat nach Zusatz von Chloralkalien durch schweflige Säure unreducirbar würde, ist durch Berthelots neue Arbeiten in der Thermochemie unzulässig geworden.

Die Wärme der Verbindung der Chloralkalien mit dem Sublimat ist sehr schwach im Verhältniss zu jener, welche die Reduction desselben durch schweflige Säure entbindet.

$2\text{HgCl}^2 + \text{SO}^2 + 2\text{H}^2\text{O}$  gebend:  $2\text{HgCl} + \text{H}^2\text{SO}^4 + 2\text{HCl}$   
gelöst, entbinden 14,7 Calorien; die Bildung eines gelösten Doppelsalzes entbindet immer weniger denn eine Calorie; folglich vermag der Zusatz von Chlornatrium diese Reduction nicht zu verhindern, er kann jedoch ihre Bedingungen verändern. Arbeitet man in geschlossenen Röhren bei einer Temperatur von ungefähr  $120^\circ$ , d. h. wenn man bei dieser Temperatur das Gemenge der Chlorüre mit schwefliger Säure in Lösung erhitzt, so erhält man zuletzt einen krystallinischen Niederschlag von Calomel.

Zweifellos würde bei einer höheren Temperatur die Einwirkung sich noch viel leichter vollziehen. Man kann also den Sublimat als durch eine Lösung von schwefliger Säure unreducirbar betrachten, wenn er sich in Gegenwart eines grossen Ueberschusses alkalischen Salzes befindet und man in offenen Gefässen arbeitet.

Verf. weist die verbreitete Hypothese zurück, die annimmt, dass diese Reduction doch stattgefunden hätte, unter Erzeugung einiger löslicher Quecksilberverbindungen aber nothwendigerweise anderer als Calomel, denn wenn man der klaren Flüssigkeit, aus der man durch Kochen die schweflige Säure vertrieben hat, eine Kalilösung im Ueberschusse zusetzt, so fällt wirklich nur Quecksilberoxyd ohne eine Spur von Oxydul nieder.

Giesst man nach und nach ein lösliches Alkali in eine Lösung von Quecksilbersublimat, so bildet sich ein Niederschlag von verschiedener Farbe, von gelb bis schwarz variirend, besonders wenn man die Flüssigkeit erhitzt.

Dies rührt daher, dass sich basische Chlorüre von verschiedener Zusammensetzung, je nach dem Verhältniss des angewandten löslichen Chlorüres und Alkalis bilden. Ist das Alkali im Ueberschuss, so werden alle basischen Chlorüre zerstört und man erhält den wohlbekannten Niederschlag von gelbem Quecksilberoxyd. Die Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Chlornatrium verhindert die Bildung dieser Mittelverbindungen.

Das Hinzufügen eines Alkalis zu einer solchen Lösung veranlasst nicht sofort das Fällern, selbst wenn das Alkali im Ueberschusse vorhanden ist; das Quecksilberoxyd setzt sich erst nach einigen Augenblicken mit einem krystallinischen Aussehen ab, wie dies bei der phosphorsauren Ammoniakmagnesia und andern Körpern vorkommt, deren Fällung nach und nach und mehr oder minder langsam erfolgt. Aber in jedem Augenblicke seiner Fällung erscheint das Oxyd mit seinen bestimmten Eigenschaften. Dieses krystallinische unter dem Mikroskop durchsichtige Oxyd ist viel fester wie das für gewöhnlich durch Fällung erhaltene. Es ist gelb, wenn man es in kalten Flüssigkeiten bereitet; fällt man es jedoch in der Siedhitze, so hat es eine rothe Farbe, annähernd jener des durch Glühen des Nitrates erhaltenen Oxydes.

Wie dieses letztere ist das gefällte krystallinische rothe Oxyd unangreifbar durch trocknes Chlor; das gelbe krystallinische Oxyd wird ein wenig von Chlor angegriffen, aber viel langsamer wie das gewöhnliche amorphe Oxyd. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 247.*) C. Kr.

**Ueber den Rückgang in der Umwandlung von Sauerstoff in Ozon**, welchen der elektrische Strom bewirkt, berichten Hautefeuille und Chappuis. — Sauerstoff, welcher dem Einflusse elektrischer Ausströmung unterliegt, erleidet eine Verminderung des Druckes, indem er sich theilweise in Ozon umwandelt. Ist das Maximum der Verringerung des Druckes einmal erreicht, so ist dies im allgemeinen definitiv, wenn die Temperatur constant erhalten wird, ungeachtet der elektrischen Entladungen, die in dem Apparate auf einander folgen. Bei dem Sauerstoffe zeigt sich jedoch bei einem gewissen Grade der Verdünnung (50 Mm. etwa) eine unerwartete Erscheinung, die Säule der Schwefelsäure, welche die Variationen des Druckes zu messen verstatet, beginnt langsam und regelmässig zu schwanken. Die Spannung des gebildeten Ozons geht über ein Maximum, das annähernd dasjenige ist, welches man nach dem Gesetze der Proportionalität ableiten würde; darauf nimmt sie ab und geht augenblicklich durch ein

Minimum, für welches die Spannung gleich null ist, denn alsdann nimmt die Schwefelsäure ihren ursprünglichen Standpunkt wieder ein.

Beide entgegengesetzte Umwandlungen folgen abwechselnd eine der andern in derselben Ordnung, so lange die elektrische Ausströmung durch das Gas hindurchgeht. Die bestimmte Ursache des Rückganges ist ein Freiwerden von Wärme, denn man kann, wenn der Sauerstoff mit Ozon gesättigt ist, sie bestimmen unter verschiedenem Drucke, bei welchem sie sich nicht freiwillig erzeugt, indem man die Zahl der Entladungen hinlänglich vermehrt, damit die Oberfläche des Apparates unfähig wird, die anfängliche Temperatur des Sauerstoffs zu behalten. Aber unter diesem verschiedenen Drucke, zwischen 50 und 100 Mm. etwa, ist die Schwankung weniger regelmässig, wie in dem vorhergehenden Falle; das Druckminimum des Ozons ist veränderlich, bald fast null, bald von der Maximalspannung wenig verschieden, je nach dem Druck des Gases, der Temperatur, bei der man arbeitet, und ebenso der Länge der aus dem angewandten Ruhmkorff'schen Apparate erhaltenen Funken. Ein Anhalten der Entladungen in dem Stadium der Umwandlung von Ozon in Sauerstoff, kann, wenn es kurz ist, die Zersetzung des Ozons nur für einen Augenblick aufhalten. Unterwirft man nämlich das Gemisch der beiden Gase aufs neue der elektrischen Einwirkung, so beginnt die Zerstörung des Ozons wieder ihren unterbrochenen Gang, selbst nach einem Anhalt von einer Minute. Die Wiederaufnahme der Verminderung hat sicher ihren Grund darin, dass die kalten Oberflächen der Apparate die Gase nicht augenblicklich auf die anfängliche Temperatur zurückgebracht haben. Die Gegenwart eines die Wärme gut leitenden Gases, wie des Wasserstoffs widersetzt sich bei schwachem Drucke der schnellen und intermittirenden Zerstörung des Ozones, was die Rolle der Wärme bei der Verminderung bestätigt.

Die Umwandlung des Sauerstoffes in Ozon während des Elektrisirens dieses Gases ist begrenzt; so bildet sich ein Gleichgewicht zwischen der Erzeugung von Ozon durch die Elektrizität und seine freiwillige Zerstörung, welche bei der Temperatur immer schnell erfolgt, auf welche der Durchgang der Elektrizität die Gase bringt. Die von dieser exothermischen Umwandlung herrührende Wärmemenge vermehrt sich im Verhältnisse des Ozongehaltes und vergrössert die von den elektrischen Entladungen herrührende Wärmemenge; man begreift leicht, dass sie der langsamen mit der Bereicherung des Gases an Ozon vereinbaren Zerstörung eine hinreichend rasche Zerstörung substituiren kann, um die Umformung des Sauerstoffs einzugrenzen oder um selbst periodisch eine Verminderung in dem Verhältnisse des Ozones hervorzubringen. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 6. pag. 49. Ac. de sc. 94, 646, 1882.*) C. Kr.

**Ueber Eigelb** berichtet P. Carles. Von den Hühnereiern werden, wenn man sie als Nahrungsmittel oder in Zuckerwaarenfabriken und Kuchenbäckereien verwendet, sowohl Eiweiss wie Eigelb verbraucht. Anders ist dies in der Industrie, wo beide verschiedene Anwendung finden. So wird Eiweiss beim Farbendruck auf Geweben, in der Photographie und zum Klären von Wein und Syrupen benutzt. Das Eigelb für sich allein findet dagegen fast nur in der Weissgerberei beim Appretiren von Häuten Verwendung, weil diese Industrie es ebenso wirksam findet, ob es frisch oder bereits in völliger Fäulniss begriffen ist. Das Eigelb wird in den Weingeschäften und Albuminfabriken in Fässern gesammelt und an die Weissgerbereien geliefert. Dort wird, wenn man auch auf die Frische des Productes keinen Werth legt, ein um so grösserer auf seine Gleichartigkeit und insbesondere auf seine Reichhaltigkeit an fetten Stoffen gelegt. Die Sammler des Eigelbes übergiessen dasselbe öfters mit Wasser, um es frisch zu erhalten; manche setzen, um einen Wasserzusatz zu verbergen, Chlornatrium zu, was sich öfters dadurch strafft, dass das Eigelb klümperig wird. Andere setzen, um die Fäulniss der Masse zurückzuhalten, schwefligsaures Natron, Alaun etc. zu. Wenn dies auch keinen wesentlichen Einfluss auf das Leder hat, so wird hierbei doch das Eigelb verdünnt, sein relativer Gehalt an Eieröl erniedrigt und so sein Werth verringert. Die zugesetzten Salze lassen sich leicht auf gewöhnlichem analytischem Wege in dem Filtrate auffinden, das man erhält, wenn man eine Probe des Eigelbes mit viel Wasser anrührt, auf 100° erhitzt und filtrirt. Dies ist jedoch nebensächlich, da der Hauptwerth auf dem Fettgehalte beruht. Zu seiner Bestimmung erhitzt man eine Probe des Eigelbes auf 100°, trocknet, erschöpft mit Aether und erhält nach dem Verdampfen dieses Lösungsmittels die ganze Menge des Eieröls.

Verf. erhielt als Durchschnittszahlen mehrerer von ihm ausgeführten Analysen von frischem Hühnereigelb:

Wasser . . . . .	52,45
Organische Substanzen {	Oel, löslich in Aether: 31,50
	In Aether unlösliche
	verbrennbare Stoffe: 14,39
Salze . . . . .	1,66
	<hr/> 100,00.

Das specifische Gewicht war: 1,025. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 6. pag. 26.*) C. Kr.

**Die Bestimmung der stickstoffhaltigen Substanzen im Harn** bespricht Dr. Byasson in den *Annales de la Société d'hydrologie*. Das von ihm vorgeschlagene Verfahren bezweckt das genaue Bestimmen von Harnstoff, Harnsäure, sowie der übrigen

stickstoffhaltigen im Harn enthaltenen, unter der Bezeichnung von Extractivstoffen bekannten Substanzen, von denen die wichtigsten das Kreatinin, Kreatin, Leucin, Tyrosin und die Hippursäure sind. Das analytische Verfahren nöthigt ihn noch, im Harn sich findende Substanzen zu berücksichtigen, die er als ternäre bezeichnet, und von denen die wichtigsten normale Glycose, Inosit, Milchsäure und andere analoge Säuren sind. Die bekannte viel besprochene Bestimmungsweise des Stickstoffs im Harn durch Natriumhypobromit genügte dem Verf. für seinen Zweck nicht und befolgt er seit 6 Jahren eine eigene Methode, die zunächst darauf beruht, dass eine wässrige Kaliumpermanganatlösung in der Siedhitze alle stickstoffhaltige und alle ternäre Substanzen des Harns oxydirt ausser dem Harnstoffe, der unverändert bleibt. Das Verfahren beruht ausserdem noch darauf, dass 1) Mercurinitrat dem Harn nach geschehener Neutralisation mit Natriumcarbonat zugesetzt alle stickstoffhaltige Substanzen des Harns fällt, während die ternären Stoffe in Lösung bleiben, und 2) dass eine Lösung von Baryt und Chlorbaryum nicht allein die Phosphate, Sulfate und Carbonate im Harn fällt, sondern auch in sehr kurzer Zeit sämmtliche darin enthaltene Harnsäure. — Die Ausführung der Bestimmung geschieht in folgender Weise:

1) Einer bekannten Menge Harn werden die organischen stickstoffhaltigen Substanzen ausser dem Harnstoffe mit Hülfe einer Kaliumpermanganatlösung entzogen.

2) Bestimmen des Harnstoffs in diesem so befreiten Harn mit Hülfe von Natriumhypobromit; sämmtlicher entbundene Stickstoff stammt aus dem Harnstoff.

3) Füllen einer bekannten Menge Harn durch Mercurinitrat, Trennen durch Filtriren und Bestimmen der ternären Stoffe im Filtrate mit Hülfe von Kaliumpermanganat.

4) Da die Gesamtmenge der Permanganatlösung bekannt ist, welche eine bekannte Menge des Harns zu seiner Oxydation bedarf, und die, welche man für die ternären Stoffe nöthig hat, so erhält man durch die Differenz die stickstoffhaltigen Substanzen ausser dem Harnstoff.

5) Lässt man auf den Barytniederschlag einer bekannten Harnmenge die Kaliumpermanganatlösung einwirken, so wird die Harnsäure, die er enthält, oxydirt und giebt das Verhältniss der verbrauchten Lösung das Gewicht der Harnsäure, welche der Harn enthielt.

Mit diesen 5 kurzen Verrichtungen findet der Verf. also den Harnstoff, die Harnsäure, die übrigen stickstoffhaltigen Substanzen und die ternären Stoffe. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 6. pag. 20.*) C. Kr.

**Ueber die Phosphorescenz und Oxydation des Phosphors**  
experimentirte J. Corne in folgender Weise: Ueber einer pneu-

matischen Quecksilberwanne befand sich ein mit Quecksilber gefülltes Probirrohr, das man bis zu  $\frac{1}{3}$  mit reinem Sauerstoff füllte und in das man dann noch einige C.C. gekochtes destillirtes Wasser brachte. Um sich zu vergewissern, dass dieser Sauerstoff keine Substanz enthält, die der Oxydation des Phosphors schaden könnte, bringt man mit Hülfe eines Eisendrahtes ein Stückchen Phosphor in denselben, das leuchten und rauchen muss. Hat man sich hiervon überzeugt, so nimmt man das Stückchen wieder heraus und führt nun einige Stangen Phosphor ein, die vollständig in dem destillirten Wasser untergetaucht bleiben müssen. Man überlässt das Ganze während 2 Monaten sich selbst bei mittlerer Temperatur und geschützt vor der Einwirkung der Sonne. Taucht man nach Verlauf dieser Zeit eine Phosphorstange in diesen Sauerstoff, so findet man jetzt eine vollständige Abwesenheit von Phosphorescenz und Rauch und dennoch enthält das Probirrohr Sauerstoff, wie man sich leicht überzeugen kann, wenn man auf irgend eine Weise den Phosphor entzündet. Während dieser 2 Monate giebt der Phosphor Dämpfe ab, die durch das destillirte Wasser in den darüber befindlichen Sauerstoff gehen; da aber dieser Sauerstoff unter den Versuchsbedingungen ohne Einwirkung auf den Phosphordampf ist, so endigt dies mit seiner vollständigen Sättigung. Bei einer in dieses Gas gebrachten Phosphorstange ist eine Dampfbildung nicht mehr möglich, gerade wie Wasser in einem Mittel nicht mehr verdampft, das schon mit Wasserdampf gesättigt ist. Da unter diesen Bedingungen der Phosphor nicht mehr leuchtet und sich nicht oxydirt, so muss man anerkennen, dass die Verdampfung des Phosphors die Hauptursache der Phosphorescenz und des Rauches ist und nicht der Sauerstoff. Der Versuch zeigt, dass der Phosphor durch gewöhnlichen Sauerstoff nicht direct angegriffen wird und dass seine Oxydation auf seine Dampfbildung folgt. Alles hier vom reinen Sauerstoff Gesagte gilt vollständig ebenso von den Gemengen aus Sauerstoff und Stickstoff. Ein Stück Phosphor verdampft in einem Gemenge von Stickstoff und Sauerstoff mit einer Intensität, die nach der Temperatur und dem Drucke beider Gase variirt. Die Dampfbildung erzeugt Electricität, die den Sauerstoff ozonisirt. Das durch diese Electricitätsquelle erzeugte Ozon greift unter Wärme- und Lichtentwicklung die Phosphordämpfe an, die ungestüm aus dem gasförmigen in den festen Zustand übergehend Rauch bilden.

Man nimmt an, dass die Verbrennung des Phosphors durch Sauerstoff nur in gewissen Grenzen des Drucks möglich ist; dass also bei einer bestimmten Temperatur die Verbindung nicht erfolgt, wenn der Druck zu gross oder zu klein ist. Da der Druck ein Hinderniss für die Verdampfung ist, so wird, wenn man den Druck auf den Sauerstoff vermehrt, die Verdampfung bald zu langsam werden, um dieses Gas activ zu machen und der Phosphor wird

nicht angegriffen. Erhöht man die Temperatur, so wird die Verdampfung immer schneller und schneller und es kommt ein Moment, an dem sich der Phosphor entzünden kann. Es ist bekannt, dass Sauerstoff nicht mit gleicher Intensität auf Phosphor wirkt, wenn man ihn mit anderen Gasen mischt und dass von diesen ein Theil (Stickstoff, Wasserstoff) die Verbindung begünstigt, während andere (z. B. Chlor) die Einwirkung des Sauerstoffs vermindern oder ganz aufheben.

Das durch diese Körper der Oxydation des Phosphors bereitete Hinderniss kann man daraus erklären, dass die Bildung von Ozon die unumgängliche Bedingung dieser Oxydation ist. Alle diese Gase zerstören Ozon oder verhindern seine Bildung. Hängt man eine Phosphorstange in eine Flasche, die ein wenig eines flüchtigen Körpers z. B. Aether enthält, so bildet sich häufig eine flüssige Decke auf ihrer Oberfläche und befindet sich dann der Phosphor in denselben Bedingungen, als wenn er in einer Flüssigkeit untergetaucht wäre; er vermag sich zu oxydiren, aber er leuchtet nicht. Terpentindampf verhindert die Phosphorescenz aus den vorhergehenden Gründen und auch weil auf der Oberfläche des Phosphors sich eine feste Verbindung (Terebento-phosphorige Säure) bildet, welche diesen vor der Einwirkung des Sauerstoffes schützt. Alkohol und mehrere andere Substanzen verhalten sich unter diesen Umständen wie das Terpentinöl. Der Phosphor besitzt gewisse Eigenschaften, die sein Dampf entbehrt. Während der Phosphor an der Luft leuchtet, raucht und sich zersetzt, vermag sein Dampf unbegrenzt lange zu bestehen, so lange nicht eine fremde Ursache seine Verbrennung hervorruft. Der Phosphor oxydirt sich nur in dem Maasse, wie er verdampft; unter denselben Bedingungen oxydirt sich sein Dampf jedoch nur unter dem Einflusse mehr oder minder ausgedehnter auf die Gasmoleküle einwirkender Erschütterungen. Die Verhältnisse zwischen dem Dampfe des Phosphors und dem Sauerstoff spielen eine grosse Rolle bei der Brennbarkeit des Gemenges. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5. Tome 6. pag. 17.*) C. Kr.

**Darstellung von Bleisuperoxyd.** —  $\text{PbO}^2$  wird im Laboratorium gewöhnlich durch Behandeln von Mennige mit Salpetersäure oder durch Fällung einer Lösung von Bleiacetat mittelst Natriumcarbonats und Einleiten von Chlor dargestellt.

Man erhält es jedoch am billigsten und reinsten nach A. Fehrmann durch Versetzen einer conc. Bleichloridlösung bei 50—60° mit Chlorkalklösung. Man versetzt solange mit Chlorkalklösung, bis eine abfiltrirte Probe mit derselben Lösung keine braune Färbung mehr erzeugt.

Dann filtrirt man ab und wäscht das  $\text{PbO}^2$  unter Luftabschluss gut aus. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1882.*) C. J.



**Hydrocinchonidin.** — Dasselbe findet sich nach O. Hesse häufig in den käuflichen Cinchonidin- und Homocinchonidinpräparatenwaaren, namentlich in den betreffenden Sulfaten, wenn dieselben keine losen Krystallnadeln bilden. Um hieraus das Hydrocinchonidin darzustellen, ist es nur nöthig, dieselben in üblicher Weise in die neutralen Chlorhydrate überzuführen und diese aus Wasser krystallisiren zu lassen. Dabei bleibt das salzsaure Hydrocinchonidin in der Mutterlauge, wird durch Verdunsten erhalten und schliesslich daraus rein dargestellt. Es krystallisirt aus heissem verdünnten Alkohol in prächtigen sechsseitigen Blättchen, aus starkem Alkohol in kurzen Prismen.

Das Hydrocinchonidin hat die Formel  $C^{19}H^{24}N^2O$ , verhält sich also zum Cinchonidin, wie das Hydrochinin zum Chinin; es schmilzt bei  $229-230^{\circ}$  und zeigt in saurer schwefel-, essig- und salpetersaurer Lösung, selbst bei starker Verdünnung nicht die geringste blaue Fluorescenz, noch giebt es mit Chlor und überschüssigem Ammoniak irgend welche Färbung.

Salzsaures Hydrocinchonidin  $C^{19}H^{24}N^2O, HCl + 2H^2O$  bildet kurze, sechsseitige Prismen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind. Wird das neutrale Chlorhydrat in sehr starker Salzsäure gelöst, so krystallisirt das saure Salz in farblosen Tafeln.

Oxalsaures Hydrocinchonidin  $(C^{19}H^{24}N^2O)^2, C^2H^2O^4$  wird durch Fällung der heissen wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mittelst oxalsaurem Ammoniak erhalten, wobei es sich beim Erkalten in kleinen farblosen, glänzenden, wasserfreien Nadeln abscheidet.

Das neutrale Sulfat krystallisirt mit 7(oder 8?) Moleculen Wasser, verwittert aber sehr leicht; das saure Sulfat mit  $4H^2O$ . (*Liebig's Ann. Chem.* 204, 1.) C. J.

**Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Monohalogenderivate des Benzols.** — Versuche von O. von Dumreicher ergaben, dass Chlor-, Brom- und Jodbenzol keineswegs gleiche Reactionsfähigkeit gegenüber dem Aluminiumchlorid zeigen.

1) Chlorbenzol reagirt auch nach mehrtägigem Erhitzen auf seine Siedetemperatur ( $133^{\circ}$ ) mit  $Al^3Cl^6$  nicht.

2) Brombenzol dagegen, mit  $Al^3Cl^6$  über  $100^{\circ}$  erhitzt, giebt eine sehr lebhaft Reaction. Nach mehrstündigem Erhitzen ist das Gemenge zu einem schwarzen Brei geworden; die Chlorwasserstoff- und Bromwasserstoffentwicklung wird schon nach einer halben Stunde schwach und hört nach mehrstündigem Erhitzen fast ganz auf. Als Reactionsproduct wurde ein schweres Oel erhalten, welches durch Destillation in 3 Hauptfractionen getrennt wurde:

- I.  $80-100^{\circ}$  siedend.
- II.  $140-160^{\circ}$      -
- III.  $200-220^{\circ}$      -

Aus der ersten Fraction wurde reines Benzol gewonnen, die zweite erwies sich als unverändertes Monobrombenzol. Die dritte Fraction endlich lieferte nach wiederholtem Fractioniren bei 215—217° siedendes Oel, aus dem beim Erkalten Paradibrombenzol auskrystallisirte, während das zurückbleibende Oel flüssiges Dibrombenzol vom Siedepunkte 217° war.

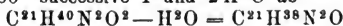
3) Jodbenzol reagirt mit  $\text{Al}^3\text{Cl}^6$  schon im Wasserbade bei 80°. Die Flüssigkeit färbt sich alsbald schön violett infolge reichlicher Ausscheidung von Jod, und Chlorwasserstoffgas entweicht in Strömen. Als Reactionsproducte wurden viel Benzol und wenig Dijodbenzol erhalten. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1866.*)

C. J.

**Lupinin.** — G. Baumert studirte das Verhalten des Lupinins zu wasserentziehenden Agentien. Das Lupinin hat die Formel  $\text{C}^{21}\text{H}^{40}\text{N}^2\text{O}^2$ . Bei der Behandlung desselben mit Phosphorsäureanhydrit und rauchender Salzsäure entstehen flüssige, an der Luft sich schnell bräunende Basen, die z. Th. selbst im Wasserstoffstrome nicht unzersetzt destillirbar zu sein scheinen.

Wird salzsaures Lupinin mit  $\text{P}^2\text{O}^5$  nur so hoch und so lange erhitzt, dass dabei die Salzsäure nicht ausgetrieben wird, so geht das Alkaloid unter Aufnahme von 3 Atomen O in Oxlupinin  $\text{C}^{21}\text{H}^{40}\text{N}^2\text{O}^5$  über. War das Erhitzen aber so stark, dass freie Salzsäure entsteht, oder erhitzt man direct freies Lupinin mit  $\text{P}^2\text{O}^5$ , so erhält man als Hauptproduct Anhydrolupinin  $\text{C}^{21}\text{H}^{38}\text{N}^2\text{O}$ .

Rauchende Salzsäure spaltet bis zu einer Temperatur von wenig über 200° successive 1 und 2  $\text{H}^2\text{O}$  ab



Anhydrolupinin;



Dianhydrolupinin.

(*Liebig's Ann. Chem. 214, 361.*)

C. J.

**Ueber unterjodigsauren Kalk** berichten G. Lunge und R. Schoch. Ihre Versuche führten zu dem Resultate, dass Jod mit Kalkhydrat und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur zusammengebracht neben Jodcalcium und jodsaurem Kalk eine ganz beträchtliche Menge einer farblosen, schwach riechenden, bleichenden Verbindung giebt, welche jedenfalls wegen ihrer völligen Analogie mit Chlorkalk und der nur darauf stimmenden Resultate der Analyse als „Jodkalk“ angesehen werden muss, und welcher die Formel  $\text{CaOJ}^2$  oder  $\text{Ca(OJ)}^2 + \text{CaJ}^2$  zukommt. Die Verbindung ist ziemlich beständig, sie verändert sich bei Lichtabschluss nur langsam, schneller allerdings im Sonnenlicht und beim Erhitzen, aber selbst durch vielstündiges Kochen wird sie nur zur Hälfte zerstört. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1883.*) C. J.

**Ueber die leuchtende unvollkommene Verbrennung des Aethers und anderer organischer Substanzen berichtet H. Perkin.**

Davy bemerkte zuerst, dass eine heisse Platindrahtspirale, in ein Gemisch von Aetherdampf und Luft gebracht, glühend wurde und dass im dunklen Zimmer eine schwache, phosphorescirende Flamme darüber schwebte. Döbereiner giebt an, dass, wenn man Aether in eine im Sandbade erhitze Retorte tröpfelt, das Leidenfrost'sche Phänomen gesehen wird und dass dies von einer nur im Dunkeln sichtbaren und andere Körper zu entzünden unfähigen Flamme begleitet ist.

Perkin hat weitere Versuche über diese fast in Vergessenheit gerathene Thatsache angestellt. Die Temperatur, bei der der Aether anfängt mit dieser blauen Flamme zu verbrennen, ist circa  $260^{\circ}$  und jede Temperatur zwischen diesem Punkte und schwacher Glühhitze dazu geeignet.

Das beste Mittel, diese Flamme zu zeigen, ist, eine ziemlich stark erhitze und an einem Drahte aufgehängte kupferne Kugel über eine weite Schale mit äthergetränktem Filtrirpapiere zu bringen. Wenn die Kugel dem Aether naht, bildet sich eine schöne mattblaue Flamme, die die erhitze Kugel umhüllt. Die Kugel kann ganz bis in den Aether herabgelassen werden, ohne gewöhnliche Verbrennung hervorzurufen.

Diese blaue Flamme des Aethers hat eine so niedrige Temperatur, dass die Finger darin gehalten werden können. Aethylaldehyd giebt ebenfalls eine sehr schöne blaue Flamme, wenn die Dämpfe über eine heisse Metallkugel streifen.

Die Alkohole bis zum Amylalkohol geben nur geringe Spuren der Flamme; Methylalkohol sogar gar nichts. Benzol und seine Homologen, sowie Phenol und Kresol gaben keine Resultate.

Pentan gab eine geringe Flamme, Hexan und Heptan ein besseres Resultat und dieser Zuwachs steigerte sich bis zum festen Paraffin, welches, auf eine heisse Metallkugel geworfen, gute blaue Flammen gab. (*Ber. d. d. chem. Ges.* 15, 2155.) C. J.

**Krystallisationsversuche, als Beispiele für Berthollet's Lehre von der Verwandtschaft.** — Bekanntlich ist es schwierig, den von Berthollet aufgestellten Satz, eine Flüssigkeit, in welche zwei Salze eingetragen würden, enthalte für den Fall des Ausbleibens einer Abscheidung in Wirklichkeit deren vier, experimentell zu prüfen.

G. Brügelmann giebt nun einige Beispiele, welche die Möglichkeit einer derartigen Vertheilung der Basen und Säuren direct beweisen.

1) Gleiche Volumina kaltgesättigter Kobaltchlorür- ( $\text{CoCl}^2 + 6\text{H}^2\text{O}$ ) und Nickelsulfatlösung ( $\text{NiSO}^4 + 7\text{H}^2\text{O}$ ) wurden gemischt

und der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die erhaltenen Krystalle enthielten beide Metalle, aber nur gebunden an Schwefelsäure. Die beiden Sulfate müssen sich also aus einer, durch Umsetzung der ursprünglich vorhanden gewesenen Salze gemäss der Ansicht Berthollet's geänderten Lösung abgeschieden haben.

2) Bei einem analog durchgeführten Versuche mit Kupfervitriol und Kobaltchlorür schieden sich als erste Fraction fast weinrothe, grosse Krystalle aus, welche in der Hauptsache aus den Sulfaten der beiden vorhandenen Metalle bestanden, doch waren die Chloride in beträchtlicher Menge beigemischt; also auch hier wurde Berthollet's Ansicht bestätigt.

3) Mischung von Kupfervitriol und Kaliumbichromatlösung ( $K^2Cr^2O^7$ ). Es schieden sich zunächst hellgrüne Krystalle ab, welche in der Hauptsache aus den Sulfaten der beiden Metalle bestanden; weiter entstanden Objecte von gelbgrüner, grüner und blaugrüner Färbung.

Zum Schlusse hinterblieb eine dunkelbraune zerfliessliche Masse, welche unter dem Exiccator krystallinisch erstarrte und aus beiden Metallen bestand, vorherrschend an Chromsäure gebunden. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1840.*) C. J.

### Die Einwirkung von Acetylchlorid auf Benzaldehyd bei Gegenwart von Zinkstaub studirte C. Pool.

Lässt man zu einer mit Zinkstaub versetzten ätherischen Lösung von Benzaldehyd Acetylchlorid fliessen, so tritt heftige Reaction ein. Wenn alles  $C^6H^5OCl$  verbraucht ist, wird die braun-gefärbte ätherische Lösung mit Wasser geschüttelt, um das bei der Reaction gebildete  $ZnCl^2$  zu entfernen. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung erhält man eine gelbgefärbte krystallinische Masse, welche mit stark verdünntem Alkohol ausgekocht wird. Beim Erkalten scheiden sich weisse, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus. Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C^9H^8O^2$ , so dass die Reaction wahrscheinlich nach folgender Gleichung verläuft:

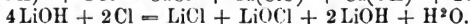
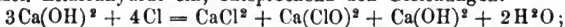


Die Benennung des Körpers und die Aufstellung der Constitutionsformel bleibt weiteren Untersuchungen vorbehalten. (*Ber. d. d. chem. Ges. 15, 1818.*) C. J.

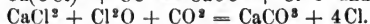
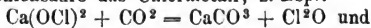
**Chlorkalk und Chlorlithion.** — Prof. Kraut wendet sich gegen die Odling'sche Formel des Chlorkalks  $Cl.Ca.O.Cl$  oder  $CaOCl^2$ . Gegen die Auffassung als Doppelsalz von Chlorcalcium und unterchlorigsauerm Calcium hat man geltend gemacht, der Chlorkalk könne kein fertig gebildetes  $CaCl^2$  enthalten, da der feste Chlorkalk durch  $CO^2$  zersetzt werde, während doch  $CaCl^2$  durch Kohlensäure nicht zerlegt würde. Kraut zeigt nun, dass die beiden

am meisten auffallenden Erscheinungen, welche bei Einwirkung von Chlor auf Kalkhydrat eintreten, nämlich die Bildung einer durch überschüssiges Chlor nicht oder nur schwierig zersetzbaren bleichenden Verbindung, welche gleichwohl ungesättigtes Kalkhydrat enthält, und die Zersetzbarkeit dieser Verbindung durch  $\text{CO}^2$  unter Entwicklung von Chlor nicht an die Gegenwart des Oxydhydrats eines mehrwerthigen Metalles gebunden sind. Ferner, dass die Zersetzbarkeit des Chlorkalks durch Kohlensäure vereinbar ist mit der Vorstellung, der Chlorkalk halte fertig gebildetes Chlorcalcium.

Lithionhydrat verhält sich nach Kraut's Untersuchungen gegen Chlor ganz ähnlich, wie Kalkhydrat. Es wird im völlig trocknen Zustande bei  $0^\circ$  durch Chlor nicht angegriffen, es absorbiert bei Gegenwart von etwas Wasser das Chlor zu einer bleichenden Verbindung, ohne die zur vollständigen Umwandlung des vorhandenen Oxydhydrats in neutrale Salze erforderliche Menge Chlor aufzunehmen, endlich wird die bleichende Verbindung durch  $\text{CO}^2$  unter Entwicklung von Chlor wie der Chlorkalk zersetzt. Aber während beim Kalkhydrat die Aufnahme von Chlor aufhört oder doch sehr verzögert wird, sobald auf 3 Mol. Kalkhydrat 4 Atome Chlor verschluckt sind, tritt dieser Punkt schon bei 2 Atomen Chlor auf 4 Mol. Lithionhydrat ein, entsprechend den Gleichungen:



Da das Lithium ein einwerthiges Metall ist, so kann 1 Atom Li nicht gleichzeitig Chlor und das Radikal der unterchlorigen Säure binden, eine der Odling'schen Chlorkalkformel analoge Formel ist also für die bleichende Lithionverbindung nicht möglich und die Gegenwart von fertig gebildetem Chlorlithium in ihr nicht zu bestreiten. Mit unterchlorigsauren Salzen gemischte Chlormetalle sind also durch  $\text{CO}^2$  unter Entwicklung von Chlor zersetzbar. Dabei wäre anzunehmen, die  $\text{CO}^2$  mache zunächst die unterchlorige Säure frei und diese zersetze in Gegenwart überschüssiger Kohlensäure das Chlormetall; z. Bsp.:



Die Zersetzbarkeit des Chlorcalciums durch unterchlorige Säure und Kohlensäure (gemeinschaftlich einwirkend) wurde durch den Versuch bewiesen.

Prof. Kraut kommt zu den Schlussfolgerungen bezüglich der Formel  $\text{CaOCl}^2$ :

1) dass diese Formel die empirische Zusammensetzung des Chlorkalks unrichtig ausdrückt (denn das anwesende  $\text{Ca}(\text{OH})^2$  wird nicht erwähnt);

2) dass die Bildung bleichender Chlorverbindungen bei Einwirkung von Chlor auf feste Oxydhydrate nicht an die Gegenwart eines mehrwerthigen Metalles gebunden ist;

3) dass die Zersetzung des Chlorkalks durch  $\text{CO}^2$  nicht durch die Odling'sche Formel, wohl aber durch die Einwirkung von  $\text{CO}^2$  auf unterchlorigsaure Salze und durch die von unterchloriger Säure auf Chlорcalcium bei Gegenwart von Kohlensäure erklärt wird. (Liebig's *Ann. Chem.* 214, 354.) C. J.

**Ueber die Darstellung von eisenfreiem Aluminiumsulfat aus Bauxit** berichtet C. Fahlberg, dem es im Verein mit Semper gelang, in dem Bleisuperoxyd ein Mittel aufzufinden, das es ermöglicht, auf wohlfeile und einfache Weise Eisen von Alaun und den andern Metalloxyden zu trennen. Zur Gewinnung des Bleisuperoxydes für diesen Zweck wird Bleioxyd nach einander mit Chlornatrium und Chlorkalk behandelt: 200 Theile Bleioxyd und 100 Theile  $\text{NaCl}$  werden (am besten feucht) mit einander in einer Mühle zerstoßen und zerrieben, bis die Masse die weisse Farbe des Bleioxydchlorüres angenommen hat; man erhitzt dann das Product mit einer klaren Lösung von Chlorkalk so lange zum Sieden, bis es die braune Farbe des Bleisuperoxydes zeigt; dann wird es ausgewaschen und im feuchten Zustande aufbewahrt. Um nun eisenfreies Aluminiumsulfat mit Schwefelsäure und Bauxit oder jedem andern alauhaltigen Mineral darzustellen, muss mit einer vollkommen neutralen oder schwach alkalischen Lösung gearbeitet werden; das Bleisuperoxyd eliminirt das Eisen aus sauren Lösungen nur unvollständig. Auf einen Theil in der Lösung enthaltenes Eisen verwendet der Verf. gewöhnlich 20 Theile trocknes  $\text{PbO}^2$ . Man fügt das Bleisuperoxyd als Teig zu der Salzlösung unter anhaltendem Umrühren und indem man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet, eine höhere Temperatur muss vermieden werden, denn diese würde die Bildung von basischem Eisen- und Aluminiumsulfat begünstigen und einen Theil des Eisens in Lösung erhalten. Es ist rathsam, keine zu concentrirte Lösungen anzuwenden, wenn das Aluminiumsulfat mehr als 10 % Eisen enthält; unter diesen Bedingungen würde eine zu starke Concentration die Elimination des Eisens sehr erschweren; enthalten die Lösungen weniger wie 10 % Eisen, so werden sie leicht und schnell von diesem Metall befreit, selbst wenn sie 25° Baumé zeigen.

Nach Ansicht des Verf. vollzieht sich die Einwirkung des Bleidioxydes in der Weise, dass es zugleich als Säure und Metalloxyd wirkt und dass es sich einfach mit dem Eisensulfat vereinigt, mit dem es in Contact kommt, ohne sich zu zersetzen. Zu dieser Ansicht bestimmte ihn besonders die Thatsache, dass die Regeneration des Bleisuperoxydes dasselbe mit eben solch wirksamen Eigenschaften liefert, als wenn man es frisch hergestellt hätte. In der Praxis muss man dafür sorgen, dass alles Eisen in der Lösung als Oxydsalz enthalten ist, da die Eisenoxydulsalze sofort durch das Bleisuperoxyd oxydirt werden würden, was einen Verlust des letz-

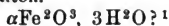
teren verursacht; es ist übrigens leicht, die Eisenoxydulsalze mit Hülfe von Natriumnitrat oder Chlorkalk zu oxydiren. Für die Analyse dagegen ist es überflüssig, die Eisenoxydsalze von den Eisenoxydulsalzen zu sondern, das Bleisuperoxyd fällt sie mit einander. Um das angewandte Bleisuperoxyd wiederzuerlangen, filtrirt man durch eine Filterpresse, suspendirt die festen Theile in Wasser, fügt verdünnte Schwefel- oder Salpetersäure zu, die das Bleisuperoxyd ungelöst lässt, das sehr oft so wiedergebraucht werden kann, ohne von seinen Eigenschaften zu verlieren.

Das eben geschilderte Verfahren ist in Frankreich seit 10. März dieses Jahres patentirt. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome 38. pag. 154.*) C. Kr.

**Die Eisenoxydhydrate** lassen sich nach den Untersuchungen von Tommasi in zwei unter sich isomere Reihen, in die rothen ( $\alpha$ ) und die gelben ( $\beta$ ) Eisenoxydhydrate eintheilen.

Reihe  $\alpha$ : rothe Hydrate.

Diese Hydrate werden durch Fällen eines Eisenoxydsalzes mit Kali, Natron oder Ammoniak erhalten.



$\alpha\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ ; beginnt sein Hydratwasser bei  $50^\circ$  zu verlieren.

$\alpha\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ ; beginnt sein Hydratwasser bei  $92^\circ$  zu verlieren.

$\alpha\text{Fe}^2\text{O}^3$ , ist braun.

Spec. Gew. von  $\alpha\text{Fe}^2\text{O}^3 = 5,11$ .

Diese Hydrate zeigen stark erhitzt die Erscheinung des Glühens.

Lösen sich leicht in Säuren, selbst in ganz schwachen.

Eisenchlorid löst sie in grosser Menge, diese Lösung giebt einen Niederschlag von Eisenoxydhy-

Reihe  $\beta$ : gelbe Hydrate.

Man erhält diese Hydrate durch Oxydation von Eisenoxydulhydrat, Magneteisenhydrat oder Eisenoxydulcarbonat.

$\beta\text{Fe}^2\text{O}^3, 3\text{H}^2\text{O}$ ; beginnt sein Hydratwasser bei  $70^\circ$  zu verlieren.

$\beta\text{Fe}^2\text{O}^3, 2\text{H}^2\text{O}$ ; beginnt sein Hydratwasser bei  $105^\circ$  zu verlieren.

$\beta\text{Fe}^2\text{O}^3, \text{H}^2\text{O}$ ; beginnt sein Hydratwasser bei  $150^\circ$  zu verlieren.

$\beta\text{Fe}^2\text{O}^3$ , ist roth oder gelblich roth.

Spec. Gew. von  $\beta\text{Fe}^2\text{O}^3 = 3,95$ .

Diese Hydrate zeigen stark erhitzt die Erscheinung des Glühens nicht.

Sind schwer löslich in verdünnten oder concentrirten Säuren.

Eisenchlorid löst sie nicht, und kann man durch es nicht nur unterscheiden, ob ein Eisenoxyd-

1) Die Zusammensetzung, die man durch Fällen eines Eisenoxydsalzes mit Ammoniak erhält, ist niemals ein Trihydrat; folglich ist die ihr zugeschriebene Formel imaginär.

drat durch Zufügen von Natriumsulfat oder Schwefelsäure.

Diese Hydrate verlieren ihr Hydratwasser, wenn man sie mit Wasser kocht.

hydrat zur Reihe  $\alpha$  oder  $\beta$  gehört, sondern auch die Trennung bewirken.

Diese Hydrate verlieren, wenn man sie mit Wasser kocht nur 2 Moleküle Wasser, ihr drittes Molekül geben sie nicht ab, selbst wenn man sie mit einer concentrirten Chlорcalciumlösung kocht.

(*Bulletin de la société chimique de Paris. Tome 38. pag. 152.*)  
C. Kr.

**Ueber freiwerdenden Wasserstoff** beschäftigte Tommasi sich seit mehreren Jahren mit der Frage, ob die besonderen reducirenden Eigenschaften, die der Wasserstoff besitzt, wenn er eben aus einer Verbindung frei wird, von einem allotropischen Zustande des Wasserstoffes herrühren, so dass er in statu nascendi oder als gewöhnlicher Wasserstoff sich in neuen thermischen Verhältnissen befindet. Verf. untersuchte die meisten der durch Wasserstoff bewirkten Reductionen, welche man allgemein seinem Freiwerden zuschreibt; so untersuchte er: die Reduction von Chlor-, Brom- und Jodsilber, Chlorsäure und Chlorate, Kaliumperchlorat, Eisenchlorid, Nitrate und Chloral.

Chlorsilber wurde in mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser suspendirt mit Natriumamalgam behandelt. Der Versuch, der 40 Minuten dauerte, wurde im Dunklen vorgenommen. Das Chlorsilber blieb vollständig weiss und hatte folglich keine Reduction erlitten, die vom Chlorsilber getrennte Flüssigkeit enthielt keine Spur Chlornatrium. Ebenso verhält es sich mit Brom- und Jodsilber. Andererseits vermag ein elektrischer Strom in angesäuertem Wasser suspendirtes Chlorsilber zu zersetzen.

Eine gesättigte Lösung von Kaliumchlorat wurde mit Schwefelsäure angesäuert und in 2 Theile getheilt. Davon wurde der eine mit Zink und der andere mit Natriumamalgam behandelt; die Einwirkung wurde zu gleicher Zeit angehalten, als sich Natriumamalgam und Zink noch darin vorfand und die Schwefelsäure noch nicht vollständig neutralisirt war. Beide Lösungen wurden filtrirt und Silbernitrat zugesetzt. Die mit Zink behandelte Lösung gab einen sehr reichlichen Chlorsilberniederschlag, während die andere Lösung, die mit Natriumamalgam behandelt worden war, vollständig klar blieb. Chlorsäure und die Chlorate von Natrium, Baryum, Kupfer, Blei und Quecksilber erleiden keine Reduction durch das Natriumamalgam, sei es dass man mit neutraler, alkalischer oder saurer Lösung arbeitet. Der von der Elektrolyse des Wassers herrührende Wasserstoff ist auch nicht geeignet, das Kaliumchlorat zu desoxydiren.



Eine Lösung von chemisch reinem Kaliumperchlorat wurde der Einwirkung verschiedener reducirender Agentien unterworfen und gefunden, dass wenn das Perchlorat bei gewöhnlicher Temperatur mit Zink und verdünnter Schwefelsäure behandelt wurde, es sich nicht in Chlorür umwandelte, selbst nicht bei Anwendung von Wärme. Magnesium und verdünnte Schwefelsäure reducirten das Perchlorat weder kalt noch warm. Eine gewisse Menge Perchlorat wurde in einer concentrirten und siedenden Lösung von Kupfersulfat aufgelöst, in diese Lösung tauchte man ein Stück Zink: sofort erzeugte sich eine heftige Einwirkung mit einer lebhaften Entwicklung von Wasserstoff, das Perchlorat jedoch erfuhr keine Reduction. Das Perchlorat reducirt sich auch nicht, wenn man es mit Natriumamalgam behandelt oder mit Zink und Kali in der Wärme etc. kurz mit den hauptsächlichsten Reductionsmitteln, die man für gewöhnlich anwendet. Dieses Perchlorat verwandelt sich leicht durch Einwirkung einer Verbindung, die keinen Wasserstoff entbindet: Natriumhydrosulfit. Diese Einwirkung des Hydrosulfits erfolgt nach der Gleichung:



Wenn die Eigenschaften des Wasserstoffs in statu nascendi dem allotropischen Zustande dieses Gases anhafteten, so müsste man immer dieselben Reactionen erhalten, aber die angeführten und noch viele andere Versuche beweisen, dass das Reductionsvermögen des Wasserstoffs in statu nascendi je nach der chemischen Reaction variirt, die ihn hervorgebracht hat. Und wenn dieses Gas beim Freiwerden mit einer viel grösseren Affinität als im gewöhnlichen Zustande ausgestattet ist, so rührt das einzig und allein daher, dass der Wasserstoff im Momente, in dem er aus einer Verbindung austritt, stets von der ganzen Wärmemenge begleitet ist, die sich bei seinem Freiwerden bildete. Folglich ist der Wasserstoff in statu nascendi synonym mit gewöhnlichem Wasserstoff + x Calorien.<sup>1</sup>

Alle Reductionen, welche freiwerdender Wasserstoff bewirkt, können ebensogut durch gewöhnlichen Wasserstoff, bei entsprechend erhöhter Temperatur erhalten werden. Die Verschiedenheiten, die man zwischen Wasserstoff beobachtet, der von verschiedenen

1) Wenn man den freiwerdenden Wasserstoff durch die Formel  $\text{H} + \alpha$  darstellt (wobei  $\alpha$  die Calorien angiebt, die durch die chemische Reaction entbunden wurden, welche den Wasserstoff frei macht), so wird man für  $\alpha$  folgende Werthe erhalten:

$\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Zn} + \text{Aq}; \alpha =$	38	Calorien.
$\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Cd} + \text{Aq}; \alpha =$	23,8	-
$\text{SO}^4\text{H}^2 + \text{Mg} + \text{Aq}; \alpha =$	112	-
$2\text{ClH} + \text{Zn} + \text{Aq}; \alpha =$	34,2	-
$2\text{BrH} + \text{Zn} + \text{Aq}; \alpha =$	34,2	-
etc.	etc.	

chemischen Reactionen herstammt, rühren daher, dass diese Reactionen nicht die gleiche Menge von Wärmeeinheiten entwickeln. Als Beweis hierfür citirt Verf. das Verhalten des Wasserstoffs zu Schwefel. Bekanntlich verbinden sich beide bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit einander, die Einwirkung erfolgt jedoch, wenn der Wasserstoff sich in statu nascendi befindet. Andererseits erfolgt eine Verbindung beider Körper, wenn man einen Strom von Wasserstoffgas über geschmolzenen Schwefel leitet. Bei diesen beiden Reactionen bedürfen Schwefel und Wasserstoff gewisser Wärmemengen, um sich miteinander zu verbinden; im zweiten Falle liefert diese Wärme das Verbrennen des Leuchtgases und im ersten Falle eine chemische Reaction. Nur die physikalischen Bedingungen haben gewechselt, die Natur des Wasserstoffes ist dieselbe geblieben. Durch analoge Betrachtungen lässt sich die grosse Wirksamkeit erklären, welche die Körper in dem Momente besitzen, in dem sie aus einer Verbindung frei werden, d. h. also sich in statu nascendi befinden. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVIII. p. 148.*) C. Kr.

**Ueber die Umwandlung des Stabeisens in Stahl durch Cementirung** theilt Sydney Marsden eine neue Theorie mit. Dieser Process ist bekanntlich einzig in seiner Art in der Chemie und hat bis jetzt noch keine genügende Erklärung gefunden. Drei verschiedene Theorien wurden seither aufgestellt, wovon die verbreitetste die von Leplay ist, welche annimmt, dass die Umwandlung des Eisens in Stahl nur auf der Einwirkung von Kohlenoxyd beruht, indem der Sauerstoff der Luft bei dem Glühen des in Kohle geschichteten Stabeisens zunächst zwischen die Kohletheilchen eindringt, Kohlenoxyd bildet, das durch das Einschliessungsvermögen des Eisens in die Poren des Eisenstabes eindringt, die Hälfte seines Kohlenstoffes an das Metall abgibt und zu Kohlensäure wird. Diese Kohlensäure sucht durch Diffusion zu entweichen, findet sich in Contact mit einer grösseren Menge Kohle, wird aufs neue in Kohlenoxyd umgewandelt, das durch ein abermaliges Einschliessen in das Eisen wieder eines Theiles seines Kohlenstoffes beraubt wird und so fort; das Kohlenoxyd würde hierbei die Rolle eines Vehikels spielen, das den Kohlenstoff in das Innere des Stabeisens hineinbringt.

Die zweite Theorie nimmt an, dass die obere Decke des Stabeisens im Contact mit Kohle Kohleneisen bildet, und dass dieses seinen Kohlenstoff an die zunächst tiefere Eisenschicht abgibt, die ihrerseits ihn wieder einer folgenden Schicht übermittelt und so fort, bis der Kohlenstoff in das Innere des Stabes eingedrungen ist. Die oberste Schicht verbindet sich aufs neue mit einer neuen Menge Kohle, welche demselben Wege folgt, bis der ganze Stab vollständig mit Kohle verbunden ist. Die dritte Theorie beruht

auf der Auflösung und scheint dem Verf. ebenso wenig haltbar, wie die vorhergehende. Die neue von Marsden aufgestellte Theorie beruht auf der Diffusion. Derselbe hat in einer Abhandlung sur la Diffusion d'une poudre inpalpable dans un corps solide (Proceedings of the Royal Society of Edinburgh t. x.; p. 712) gezeigt, dass wenn amorphe Kohle, als feinstes unfühbares Pulver mit Porcellan in Contact gebracht wird, bei einer etwas niedrigeren Temperatur als Rothglühhitze, die jedoch nicht stark genug ist, um das Porcellan zu schmelzen, und man dieselben eine gewisse Zeit in Contact lässt, sich die Kohle in dem ganzen Porcellan verbreitet und es schliesslich vollständig durchdringt. Verf. betrachtet als evident, dass beide Fälle analog sind, und dass uns dies genau nachweist, welche Rolle die Kohle bei der Umwandlung des Eisens in Stahl durch den Process der Cementirung spielt. Das unfühbar feine Pulver des Kohlenstoffes verbreitet sich in den Eisenstäben, während sie sich in dem Zustande der Ausdehnung und Erweichung befinden. Diese Verbreitung erfolgt langsam: 7 bis 10 Tage sind erforderlich, bis sie beendigt ist. So erscheint dem Verf. auf einfache Weise die bis jetzt streitige Frage der Umwandlung des Eisens in Stahl durch Cementirung erklärt zu sein, wodurch die auf das Einschliessen von Gasen basirte Theorie sich als überflüssig erweist. Die Thatsache, dass man durch einen Cementirungsprocess dem festen Eisen eben so gut den Kohlenstoff entziehen kann, wie man ihn in dasselbe einführt, scheint zu Gunsten der Diffusionstheorie zu beweisen und zu erklären, dass der Kohlenstoff im Cementstahle nicht als eine Verbindung mit dem Eisen sich befindet, wie es die Einschliessungs- und die Verbindungstheorie erheischen würden, sondern nur im amorphen und äusserst fein vertheilten Zustande. Professor Percy erinnert daran, dass wenn man Gusseisen in Pulver von Rotheisenstein bringt und 2—3 Tage lang Rothglühhitze unterhält, dasselbe Kohlenstoff verliert und einen hohen Grad von Geschmeidigkeit erlangt und in sogenanntes hämmerbares Gusseisen umgewandelt wird. Dr. W. A. Miller veröffentlichte folgende Analyse des Metalles vor und nach dieser Operation:

	Vorher:	Nachher:
Specifisches Gewicht . . . . .	7,684	7,718
Kohlenstoff { verbunden 2,217 unverbunden 0,583 }	2,800 { 0,434 0,446 }	0,880
Silicium . . . . .	0,951	0,409
Aluminium . . . . .	Spur	Spur
Schwefel . . . . .	0,015	0,000
Phosphor . . . . .	Spur	Spur
Sand . . . . .	0,502	-

Es ergibt sich hieraus, dass vier Fünftel des verbundenen Kohlenstoffes als eliminirt erscheinen, während der nicht verbundene

Kohlenstoff oder Graphit fast keine Verminderung erfuhr. Das Verschwinden von mehr als der Hälfte der Kiesel Erde erscheint bemerkenswerth. Die in dem Eisenstabe in amorphem Zustande enthaltene feine Kohle kann aus den Poren des Metalls in derselben Weise durch Diffusion herauskommen, in der sie eingeführt wurde, die Graphittheilchen jedoch, die zu gross sind, um aus den Poren des Eisens durch Diffusion herauskommen zu können, bleiben zurück; indessen könnte doch ein sehr kleiner Theil des Graphites fein genug sein, um zu entweichen, was die kleine Differenz erklären würde, die man in der Analyse findet. (*Annales de Chimie et de Physique. Série 5. Tome 27. pag. 568.*) C. Kr.

**Chromsäure gegen Warzen.** — Dr. W. Allen Jamieson theilt mit, dass Chromsäure, in gleichen Theilen Wassers gelöst, das beste Mittel gegen Warzen ist. Durch eine Oelschicht schützt man die Haut um die Warze, bringt einen Tropfen der Chromsäurelösung auf die Warze und lässt trocknen.

Die eiweisshaltigen Gewebe werden coagulirt und verhärtet und die Warze verschwindet nach einer zweiten Anwendung. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Août 1882. pag. 391. Journ. de Pharm. d'Alsace Lorraine. Med. and Surg. Reporter.*) C. Kr.

**Ueber Apomorphin. muriaticum** und seine Eigenschaften bringt C. Anneessens wie folgt die Uebersetzung einer im Pharmaceutisch Weekblad erschienenen Mittheilung von Geerts in Yokohama, unter Zufügung einiger selbstgemachter Beobachtungen.

Das Apomorphin. muriatic. erscheint bisweilen als krystallinische dunkelgrüne Masse oder als ein grünlich graues Pulver; beide Arten müssen als unrein zurückgewiesen werden. Seit einiger Zeit findet man es jedoch in einem höheren Grade von Reinheit in fast farblosen Krystallen; es kommt jedoch noch vor, dass diese Krystalle mit Aether oder Chloroform behandelt diesen Flüssigkeiten eine grünliche Farbe mittheilt, was ihre Unreinheit anzeigt.

Apomorphin. muriatic. bildet kleine prismatische Krystalle, farblos oder grauweiss, glänzend, geruchlos, neutral; an der Luft erhitzt, verbrennen sie ohne Rückstand. Mit Wasser oder starkem Alkohol kalt behandelt löst es sich leicht und giebt eine klare und farblose Lösung. Kochendes Wasser und Alkohol zersetzen es und geben grünliche, neutral reagirende Lösungen.

In Aether und reinem (alkoholfreiem) Chloroform ist es unlöslich und müssen diese Flüssigkeiten damit geschüttelt farblos bleiben. Seine wässrige frisch bereitete Lösung giebt auf Zusatz von ein wenig Kalilauge (v. spec. Gew. 1,13) einen weissen leicht im Ueberschusse des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. Natriumbicarbonat fällt es gleichfalls aus seiner wässrigen Lösung

als weisses amorphes Pulver, das an der Luft schnell grün wird und das mit starkem Alkohol eine blaugrüne, mit Aether eine purpurviolette und mit Chloroform eine blauviolette Lösung giebt. Salpetersäure färbt seine trocknen Krystalle blutroth. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine violettrothe Färbung. Mit Silbernitrat bildet es einen weissen Niederschlag, der in einem Ammoniaküberschusse vollkommen löslich ist.

Diesen Mittheilungen von Geerts fügt Verf. noch folgende zu: Behandelt man eine wässrige Lösung des Apomorphinsalzes mit Jodkalium, so bildet sich ein reichlicher, weisser, gallertartiger Niederschlag, der unlöslich in einem Ueberschuss des Reagenses auf Zusatz von einer kleinen Menge Ammoniak verschwindet.

Ammoniak lässt einen weissen im Ueberschusse des Fällungsmittels sehr leicht löslichen Niederschlag entstehen. Kaliumpermanganat giebt in Gegenwart einer kleinen Menge Wassers einen schmutzig grünen Niederschlag, der sich in Aetzkali mit gelbbrauner und in Salpetersäure mit ziegelrother Farbe löst. Das salzsaure Apomorphin muss vor Licht geschützt in kleinen mit eingeschlossenen Stöpseln verschlossenen Gläsern aufbewahrt werden.

Es wird als Brechmittel innerlich in Gaben von 1—2 Centig. und in subcutanen Injectionen in solchen von 3—10 Millig. angewandt. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Août 1882. pag. 373.*)  
C. Kr.

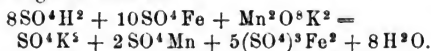
**Die Reinigung des Zinksulfates** bespricht Van de Vyvere, indem er zugleich das hierüber von H. Prunier veröffentlichte Verfahren<sup>1</sup> einer eingehenden Kritik unterzieht. Prunier lässt dem gelösten Zinksulfat des Handels Kaliumpermanganat zusetzen und um die Fällung des Mangans und Eisens zu vervollständigen, in die Mischung auf  $\frac{1}{10}$  verdünntes Ammoniak zu giessen, so dass sich ein wenig Zinkoxyd bildet. Er bringt sodann das Ganze zum Sieden, lässt absetzen und fügt, wenn die überstehende Flüssigkeit nicht farblos ist, noch einige Tropfen verdünntes Ammoniak zu, kocht aufs neue, filtrirt, verdampft und lässt krystallisiren.

V. d. Vyvere findet, dass die Verfahren Pruniers keine besonderen Vortheile vor den seither befolgten voraus hat. Das auf diese Weise erhaltene Product ist nach V. d. V. unrein, immer gemischt mit Kaliumsulfat und Ammoniumsulfat, die sich mit dem Zinksulfat zu Doppelsalz verbinden und fast immer Mangansulfat einschliessen. Das Zinksulfat des Handels enthält oft Mangansulfat und giebt die gleichzeitige Anwendung von Kaliumpermanganat

1) Vergl. Referat im Archiv d. Pharm. Septbr. 1882. S. 714.

und Ammoniak Anlass zur Bildung anderer Salze. Fügt man Kaliumpermanganat zu einer Zinksulfatlösung, die Eisen und Mangan enthält, so müssen, damit die oxydirende Wirkung stattfindet, die Flüssigkeiten nach der Empfehlung von Wurtz sauer und sehr verdünnt sein.

In diesem Falle erfolgt bei dem Hinzufügen von Kaliumpermanganat folgende Reaction:



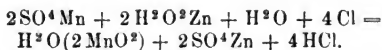
Es bilden sich also Kaliumsulfat, Manganoxydulsulfat, Eisenoxydsulfat und Wasser.

Wenn die Sulfatlösung neutral wäre, so würde sich Manganoxydul, das sich oxydiren und niederschlagen würde, Eisenoxydsulfat, Eisenoxyduloxysulfat, Eisenoxydulsulfat, das nicht angegriffen werden würde, und Kaliumsulfat bilden.

Es ist also erwiesen, dass, um alles Eisen höher zu oxydiren, die Anwendung einer sauren Lösung unumgänglich nöthig ist. Die Zinksulfatlösung wird folglich nach der Behandlung mit Kaliumpermanganat Eisenoxydsulfat und Manganoxydulsulfat enthalten.

Prunier schreibt weiter vor, nun behufs vollständiger Fällung des Mangans und Eisens der Mischung Ammoniak zuzugießen, um so ein wenig Zinkoxyd zu bilden.

V. d. Vyvere sagt hierüber: das unter diesen Umständen sich bildende Zinkoxydhydrat fälle in Wirklichkeit das Eisenoxyd, indem es sich dieser Base substituirt, es verhalte sich jedoch nicht ebenso mit dem Mangansalz; dasselbe wird nur in dem Maasse eliminirt, wie man in die das gelatinöse Zinkoxydhydrat suspendirt enthaltende Lösung einen Strom von Chlor leitet, nach folgender Reaction:



Das Zufügen von Ammoniak bewirkt die Bildung von Ammoniumsulfat; die Verwendung von Kaliumpermanganat erzeugt Kaliumsulfat; die Zinksulfatlösung wird also Kalium- und Ammoniumsulfat enthalten, die mit dem Zinksulfat-Doppelsalze nach folgenden Formeln bilden:

$\text{SO}^4\text{Zn}, \text{SO}^4(\text{NH}^4)^2 + 6\text{H}^2\text{O},$   
harte, durchsichtige klinorhombische Krystalle und  
 $\text{SO}^4\text{Zn}, \text{SO}^4\text{K}^2 + 6\text{H}^2\text{O},$   
klinorhombische in 5 Theilen Wasser lösliche Krystalle.

Nach Ansicht von V. d. Vyvere bietet das Prunier'sche Verfahren also bedeutende Nachtheile, er hält dagegen das Verfahren von Professor Franqui für das genaueste und die befriedigendsten

Resultate gebend. Dasselbe ist nach seinem Dafürhalten leicht, wenig kostspielig, eliminirt die fremden Sulfate vollständig, führt keinen fremden Körper ein und verändert folglich das zu erhaltende Product nicht, auch verhindert es die Bildung eines basischen Salzes, was fast unvermeidlich ist, wenn man eine neutrale Zinksulfatlösung mit Zinkoxydhydrat digerirt.

Dieses Verfahren besteht darin das Sulfat in Wasser zu lösen, die Flüssigkeit mit Schwefelsäure anzusäuern, mit Hülfe von Chlor das Eisenoxydulsulfat in Eisenoxydsulfat umzuwandeln, im Fällen eines Theiles der Lösung mit Natriumcarbonat, Zufügen des gutausgewaschenen Niederschlags in kleinen Mengen zu dem Reste der Flüssigkeit und Kochen des Gemenges. Das Hydrocarbonat des Zinks eliminirt in diesem Falle das Eisenoxydsalz. Wenn das Zinksulfat Mangan enthält, so lässt man einen Chlorstrom durch die das Zinkhydrocarbonat suspendirt enthaltende Lösung streichen.

Das Mangan fällt dann als Hyperoxyd nieder. Ist die Scheidung vollendet, so filtrirt man und lässt krystallisiren. Dieses Verfahren führt keinen fremden Körper ein, es lässt ein wenig Chlorzink entstehen; dieses Salz krystallisirt jedoch nicht, sondern bleibt in der Mutterlauge zurück, auch nimmt eine Waschung mit Alkohol jede Spur davon weg, die das gereinigte Sulfat verunreinigen könnte. (*Journal de Pharmacie d'Anvers. Août 1882. pag. 370.*) C. Kr.

**Ueber das Indophenol und das feste Violett von Köchlin** sagt A. Pabst: es ist bekannt, dass Meldola 1879 durch Einwirkung von Resorcin auf das Nitrosodimethylanilin Farbstoffe erhielt. Witt gewann, indem er auf dieselbe Base das Toluylen-diamin einwirken liess, blaue, violette und rothe Farbstoffe.

Köchlin und Witt verallgemeinerten diese Reaction, indem sie auf das Nitrosodimethylanilin oder das Nitrosodiäthylanilin die Phenole oder Naphtole einwirken liessen. Das eine der erhaltenen Producte, das Indophenol, bildet sich in gleicher Weise, indem man durch Kaliumbichromat oder Natriumhypochlorit ein Gemenge von  $\alpha$  Naphtol verbunden mit Natron und Amidodimethylanilin oxydirt. Es ist unlöslich in Wasser und kann wie Indigo sich reduciren und Küpen geben, die sehr gut die Wolle färben; im reducirten Zustande besitzt es eine grosse chemische Verwandtschaft mit den thierischen Stoffen. Man kann es auch auf Baumwolle anwenden, da es jedoch bei der Verdunstung zersetzt wird, so muss es im reducirten Zustande fixirt werden. Das zu ihm passende Beizmittel ist Zinnoxidul. Die Vorschrift der Farbe, die am besten gelingt, ist:

Indophenol . . . . .	100 g.
Essigsäure . . . . .	$\frac{1}{2}$ Liter
Zinnacetat von 20° Be. . . . .	$\frac{1}{2}$ -
Gummi . . . . .	400 g.

Zum Lösen erhitzt und nach dem Erkalten 100 C.C. Aluminiumacetat zugefügt.

Dieser Zusatz geschieht nur, um die Farbe lebhafter zu machen. Die Essigsäuremenge in der Vorschrift ist nöthig, um den Farbstoff zu lösen.

Nach dem Druck lässt man eine oder 2 Stunden verdunsten, bringt es 2 Minuten lang in eine Küpe mit Rollen, die 10 g. Kaliumbichromat im Liter enthält und auf 50° erhitzt ist, spült ab und wäscht mit Seife aus. Das Indophenol giebt auf diese Weise ein dunkles Blau, das gegen Licht und Seife viel beständiger ist, wie Indigo, einen bedeutend niedrigeren Preis hat, aber durch concentrirte Mineralsäuren zerstört wird.

H. Köchlin liess in der Wärme auf das Nitrosodimethylanilin Tannin, Gallussäure, Catechin einwirken und gewann so einen Farbstoff, den er Galloeyanin oder festes Violett nennt und dessen Nüance je nach dem verwandten Körper mehr oder minder blau ist. Dieses Violett giebt sehr schöne Salze, besonders jenes von Anilin, das kleine grüne Krystalle bildet.

Es färbt die Seide und Wolle schön blau und widersteht dem Licht und allen Reagentien. Seine Beize auf Baumwolle ist Chromoxyd und die Formel der Farbe:

Violett in Teigform . . . . .	$\frac{1}{4}$ Liter
Gummiwasser . . . . .	$\frac{3}{4}$ -
Essigsäure . . . . .	$\frac{1}{10}$ -
Chromacetat . . . . .	$\frac{1}{10}$ -

Man bringt das zu Färbende in Chromnitrat und dann in eine siedende Brühe von krystallisirter Soda, wiederholt diese Operation zwei oder dreimal und färbt dann violett.

Die Zusammensetzung mit Gallussäure oder Tannin (beide Producte sind identisch) löst sich blau in concentrirter Schwefelsäure; sie färbt die Alaun- und Eisenbeizen, aber diese Farben widerstehen der Seife nicht. Dagegen widersteht jene mit Catechin siedender Seifenbrühe und löst sich in Schwefelsäure grünlichblau.

Nach Ansicht des Verf. wird diesen Farben ihre mit grösserer Haltbarkeit verbundene Wohlfeilheit ein bedeutendes Gebiet gegenüber Alizarin und Indigo sichern. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVIII. pag. 160.*) C. Kr.



## C. Bücherschau.

---

**Pharmacognosie des Pflanzenreiches** von F. A. Flückiger. Zweite Auflage. Zweite Lieferung. Berlin 1882. R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung. Hermann Heyfelder. Dessauerstrasse 35.

Die zweite Lieferung des im Märzhefte vorigen Jahres angezeigten Werkes handelt von den Rhizomen, Wurzeln, Stämmen, Rinden und Zwiebeln. In der ersten Reihe des zweiten Kreises „Phanerogamen“ sind die halb oder ganz unterirdischen Organe, in der zweiten Reihe die oberirdischen Pflanzentheile abgehandelt. Die Unterabtheilungen der ersten Reihe richten sich darnach, ob die Arzneistoffe von Monokotylen oder Dikotylen stammen, ob sie nicht aromatisch, aromatisch, von schleimigem oder süßlichem oder bitterem oder scharfkratzendem Geschmack sind, ob sie von Saftschläuchen und Milchröhren durchzogen, ob sie amylnhaltig sind. Bei den oberirdischen Pflanzentheilen finden wir die Unterabtheilungen Stämme, Rinden, Blattoorgane; die Rinden sind als adstringirende, bittere und aromatische unterschieden. Diese zweite Lieferung schliesst mit dem ersten zu den Blattoorganen gehörenden Arzneistoffe *Bulbus Scillae*.

Ein alphabetisches Register findet sich auch in diesem Hefte vor. Die vom Verfasser gewählte Anordnung des Stoffes scheint besonders geeignet, manche charakteristische Eigenschaften der Droge dem Gedächtnisse einzuprägen. Auf Einzelheiten einzugehen, muss auch hier versagt bleiben, doch möchte ich nochmals die anziehende Darstellungsweise hervorheben, welche am anschaulichsten wird bei den ausführlicher abgehandelten Drogen *Cortices Chinae* (mehr als 60 Seiten), *Rhizoma Rhei* und *Radix Sarsaparillae*; am Schlusse des letzteren Artikels finden wir die Angabe, dass Schleiden schon 1844 nachdrücklich die Bedeutung mikroskopischer Untersuchung für die Pharmacognosie hervorgehoben habe und dass durch ihn das Mikroskop auch hier zu einem unentbehrlichen Werkzeuge erhoben wurde.

Hoffen wir, dass die dritte Lieferung (Schluss) dieses so hervorragenden Werkes bald folgen möge!

Bissendorf.

Dr. R. Kemper.

---

**Chemisch-technisches Repertorium.** Uebersichtlich geordnete Mittheilungen der neuesten Erfindungen, Fortschritte und Verbesserungen auf dem Gebiete der technischen und industriellen Chemie mit Hinweis auf Maschinen, Apparate und Literatur. Herausgegeben von Dr. Emil Jacobsen. 1881. Erstes Halbjahr, erste und zweite Hälfte. Berlin 1882, R. Gärtner's Verlagsbuchhandlung.

Das seit dem Jahre 1862 erscheinende und sehr beliebte „chemisch-technische Repertorium“ wird jetzt in Vierteljahres-Heften (jedes Halbjahr in zwei

Hälften) ausgegeben. Durch dieses raschere Erscheinen wird die Brauchbarkeit des Repertoriums wesentlich erhöht und dasselbe nun noch mehr zu einem willkommenen Nachschlagewerke und verlässlichen Auskunftgeber in allen Fragen der chemischen Technik werden.

Um die Reichhaltigkeit des Repertoriums zu zeigen, möge hier das Inhaltsverzeichniss der vorliegenden zwei Hefte folgen: Baumaterialien, Cemente, künstliche Steine; Farbstoffe, Färben und Zeugdruck; Fette, Oele, Beleuchtungs- und Heizungsmaterialien; gegohrene Getränke; Gerben, Leder und Leimbereitung; Gewebe; Glas und Thon; Holz; Kautschuk; Kitte, Klebematerialien, künstliche Massen; Lacke, Firnisse und Anstriche; Metalle; Nahrungs- und Genussmittel; Papier; Photographie; Rückstände, Abfälle, Dünger, Desinfection und gewerbliche Gesundheitspflege; Seife; Vervielfältigung; Zündrequisiten, Sprengmittel; Darstellung und Reinigung von Chemicalien; chemische Analyse (specielle und allgemeine Methoden, Reagentien und Apparate); Repertorium der Apparate, Geräthe, Maschinen; Geheimmittel, Verfälschung von Handelsproducten; Bücherschau.

Dresden.

G. Hofmann.

### Wagner's illustrierte deutsche Flora, neu bearbeitet von A. Garcke.

Mit den vorliegenden Lieferungen 14—20 hat dies hübsche Werk seinen Abschluss erlangt. Die letzten beiden Lieferungen bringen die beschreibende Pflanzenkunde, die Klassification oder systematische Botanik, sowie die Pflanzen-Anatomie und Physiologie; daran schliesst sich ein Kapitel über das Sammeln, Zubereiten und Untersuchen der Pflanzen. Zuletzt giebt der Verf. noch eine Uebersicht der Pflanzenfamilien der deutschen Flora nach dem natürlichen System.

Auf diese neue Bearbeitung, deren I. Auflage sich schon grosser Beliebtheit erfreute, ist an dieser Stelle bereits mehrfach gebührend hingewiesen, und sind wir der Ueberzeugung, dass sie der deutschen Flora viel neue Freunde zuführen wird.

### Schmidlin's illustr. populäre Botanik, neu bearbeitet von Zimmermann.

Von dem nunmehr in IV. Auflage erscheinenden Werke liegen die 4 ersten Lieferungen vor. Nach kurzer Einleitung über die Stellung und Bedeutung der Pflanze im Naturganzen wird darin dieselbe nach ihrem anatomischen Bau, ihrer äussern Erscheinung, ihren Lebensverrichtungen behandelt. Die Lieferungen enthalten folgende Kapitel:

1) Die einzelne Zelle als Baustein des pflanzlichen Organismus, 2) die Zellen in ihrem Zusammenhange unter einander, 3) die Pflanze nach ihrer äussern Gliederung, 4) die pflanzlichen Lebenserscheinungen und Lebensbedingungen.

Dies populäre Werk ist durchaus wissenschaftlich gehalten, und war der Verf. bemüht, den neuesten Forschungen Rechnung zu tragen. Zahlreich beigefügte, sehr gute Holzschnitte erläutern den Text. Ausserdem sind jedem Heft 5—6 Tafeln mit colorirten verkleinerten Habitusbildern beigegeben.

Jena.

M. Schulze.

### Pharmaceutischer Kalender 1883 von Dr. E. Geissler, Berlin 1883. J. Springer.

Herr Dr. Geissler in Dresden hat auch die Herausgabe des pharmaceutischen Kalenders übernommen und allen Theilen eine sehr grosse Aufmerksamkeit

zugewendet, so namentlich auch dem im beiliegenden Jahrbuch enthaltenen sehr vollständigen und bis auf die neueste Zeit ergänzten Namensverzeichnis der Apotheker und Medicinal-Behörden des deutschen Reiches; diesem vorangedruckt ist eine sehr gute Zusammenstellung der maassanalytischen Untersuchungen der neuen Pharmacopöe.

Der Kalender selbst ist mit einer Reihe Notizblättern versehen und dann folgen in grosser Auswahl Tabellen für Tropfen, Saturation, Solution, Löslichkeit, Dosen, Receptur und Defectur, Volumgewichte, Kältemischungen, Milchtabeln, Alkohol u. s. w. u. s. w. Alles dies ist sehr brauchbar zusammengestellt und enthält der Kalender, sowohl die Angaben nach der 1. wie 2. Auflage der Pharmacopöe.

Dr. E. Reichardt.

**Tafeln zur schnellen Ermittlung des Alkoholgehaltes geistiger Flüssigkeiten nach Gewichtsprocenten bei der Destillationsmethode.** Berechnet auf Grund der Otto Hehner'schen Tafeln von Dr. G. Dahm. Wiesbaden. C. W. Kreidel's Verlag. 1882.

Die bequemste und sicherste Methode der Bestimmung des Alkoholgehaltes in geistigen Flüssigkeiten, Wein, Bier, Liqueur etc. besteht bekanntlich darin, ein gewisses Quantum abzudestilliren, dieses mit destillirtem Wasser auf das ursprüngliche Volumen zu bringen und dann das spec. Gew. zu bestimmen, worauf man aus den üblichen Alkoholtafeln unmittelbar den Volumprozentgehalt ersehen kann.

Da man aber bei Bier-, Wein- u. dgl. Untersuchungen alle anderen Stoffe nach Gewichtsprocenten angiebt, so wäre dringend zu wünschen, dass dies auch bezüglich des Alkoholgehaltes geschähe.

Leider ist dies jedoch nicht der Fall, da die hierzu nothwendige Umrechnung vielfach als zu lästig unterbleibt. Verfasser hat sich der dankenswerthen Aufgabe unterzogen, den betreffenden Analytikern diese Mühe zu ersparen und giebt sich dafür, hoffentlich nicht mit Unrecht, der Hoffnung hin, seine Tafeln, deren Gebrauch durch einige Beispiele erläutert wird, würden dazu beitragen, dass die Angabe des Alkoholgehaltes, insbesondere bei der Analyse der geistigen Genussmittel, bald nach einheitlichem Principe und zwar nach Gewichtsverhältnissen erfolgen werde.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

**Revue der Fortschritte der Naturwissenschaften.** Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrten von der Redaction Dr. Hermann J. Klein. Köln und Leipzig. Verlag von Eduard Heinr. Mayer. 1882.

Von obiger, bereits mehrfach von uns empfohlener Revue, welche in jährlichen 6 Bändchen zum Gesamtpreise von 9 Mk. erscheint, sind soeben die vierte und fünfte Lieferung des zehnten Bandes zum Versand zukommen. Die 4. Lief. enthält den Schluss der „Meteorologie“, die Fortschritte der „Chemie“ und beginnt mit der Abhandlung über den „Darwinismus“, welche in der 5. Lieferung schliesst.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

**Leitfaden der anorganischen Chemie** von Prof. Lorscheid, Rector des Realprogymnasiums zu Eupen. Mit 107 in den Text gedruckten Abbildungen und einer Spektraltafel in Farbendruck. Freiburg i. Breisgau. Herder'sche Verlagshandlung. 1882.

Wie vor einiger Zeit sein Lehrbuch der organischen Chemie, so hat der Verfasser nunmehr auch sein Lehrbuch der anorganischen Chemie in einen kurzen, 250 Seiten (gr. 8.) umfassenden Leitfaden condensirt. Die anorganische Chemie, welche bereits in 9 Auflagen erschienen und auch im Archiv schon mehrfach besprochen worden ist, dürfte wohl den meisten Lesern des letzteren bekannt sein; gehört das Buch doch mit zu den besten seiner Art. Die Hauptvorzüge desselben finden wir auch in diesem kurzen Leitfaden wieder. Es ist dem Verfasser trefflich gelungen, alles Wesentliche auf solch kleinen Raum. Die Klarheit der Sprache und die Knappheit der Ausdrucksweise sind gebührend hervorzuheben; die chemischen Prozesse werden präcise auseinander gesetzt und die Experimente, wo nöthig oder auch nur empfehlenswerth, durch gute Abbildungen erläutert.

Das Werkchen wird in der Hand des Lehrers an der Realschule und nicht minder in der des Apothekers beim Unterrichte seines Eleven sich ganz gut bewähren und, wo nöthig, beim Vortrage leicht entsprechend ergänzt werden können, aber auch der Studirende der Chemie wird es als Anhalt beim Repetiren mit Nutzen gebrauchen.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

---

**Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie.** Neu bearbeitet von Dr. A. Michaelis, Professor der Chemie an der technischen Hochschule zu Aachen. Fünfte umgearbeitete Auflage. Zugleich 2. Band von Graham-Otto's ausführlichem Lehrbuche der Chemie. In 4 Abtheilungen. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzschnitten und mehreren Tafeln. Braunschweig bei Friedr. Vieweg u. Sohn. 1882.

Vor uns liegt die zweite Hälfte der zweiten Abtheilung des in der ganzen chemischen Welt bekannten und berühmten Graham-Otto'schen grossen Werkes, auf welches hinzuweisen wir schon früher (Archiv 216, 78) Gelegenheit hatten.

Bei Graham-Otto's Werke genügt die einfache Constatirung der Thatsache, dass ein neuer Abschnitt desselben erschienen ist, und die kurze Inhaltsangabe des letzteren, vollständig, um die betheiligten Kreise dafür zu gewinnen. Diese Lieferung umfasst Kohlenstoff, Silicium, Titan, Zirkonium, Thorium, Chrom, Molybdän, Wolfram, Uran, Vanadin, Tantal, Niob und Zinn.

Es wäre zu wünschen, dass die noch rückständigen Abtheilungen etwas schneller folgten, da seit dem Erscheinen der ersten über 3 Jahre vergangen sind.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

**Apothekerkalender für das deutsche Reich 1883 von Oscar Schlickum. 2. Jahrgang, Verlag von Ernst Günther. Leipzig.**

Der Kalender besteht, abweichend von dem des Dr. Geisler aus einem Bande. Die erste Hälfte desselben nach einem Uebersichtskalender einen Notizkalender mit dem erforderlichen Raume für die täglichen Eintragungen. Darauf folgt eine Zusammenstellung der Münzen, der europäischen, wie der aussereuropäischen, ferner eine Angabe über Portosätze und Telegraphengebühren. Hieran schliessen sich die den Pharmaceuten spec. angehenden Aufzeichnungen etc. Zunächst finden wir einen auf die einzelnen Monate bezugnehmenden Sammel (Vegetabilien)- und Arbeitskalender. Seite 135 folgt dann eine ausführliche Aufzählung der in der 1. Aufl. der deutschen Pharmacop. aufgeführten, wie auch der in dieselbe nicht aufgenommenen aber öfter verlangten Arzneistoffe, das Nähere über Darstellung, Eigenschaften und Verordnungsweise. Hieran schliesst sich das Kapitel über Gifte und Gegengifte, darauf folgen die Formeln und Moleculargewichte der pharmac. chemischen Präparate, die Zeichen und Atomgewichte der wichtigeren chemischen Elemente, eine Löslichkeitstabelle für Wasser, Weingeist und Glycerin und eine Saturations- und Tropfentabelle. Cap. VIII. handelt von Maass und Gewicht und ist in demselben Bezug genommen auf die deutsche Eichordnung und Erlasse des Reichskanzleramtes. In Cap. IX. finden die in den Receptformen vorkommenden Abkürzungen Erwähnung, in X. die 3 verschiedenen Thermometerscalen. Cap. X. enthält Tabellen über den verschiedenen Procentgehalt der Säuren, Laugen und Lösungen nebst Anweisungen zu Verdünnungsgleichungen und im nächsten die zwischen  $+12^{\circ}$  und  $+25^{\circ}$  stattfindenden Veränderungen der spec. Gew. officineller Flüssigkeiten. Hierauf folgt eine Vergleichung der Medicamente der 1. u. 2. Auflage der deutschen Pharmacop. bezüglich deren Zubereitung, resp. der an dieselben gestellten Anforderungen in Betreff ihrer Reinheit und ihres Verhaltens gegen Reagentien. Der Verfasser hat somit einem oft ausgesprochenen Wunsche Rechnung getragen. Den Schluss des wissenschaftlichen Theiles bilden dann noch verschiedene Reactionstabellen zur Erkennung der chem. Präparate. Seite 284 bis Ende folgt das Verzeichniss der Apothekenbesitzer im deutschen Reiche. Wenn hier und da Irrthümer vorkommen — z. B. im Grossh. Sachsen-Weimar bei Apolda-Kreuzburg und Neumark — so dürfte das bei dem in letzter Zeit erfolgten Besitzwechsel zu entschuldigen sein.

Der Kalender enthält somit für Receptar und Defectar alles Dasjenige gedrängt beisammen, was denselben in der täglichen Praxis behufs schneller Orientirung zu erfahren von Werth. Für die Richtigkeit des Inhaltes bürgt der in der pharmaceutischen Welt rühmlichst bekannte Name des Verfassers.

Jena.

Dr. Bertram.

# ARCHIV DER PHARMACIE.

~~~~~  
17. Band, 12. Heft.  
~~~~~

## A. Originalmittheilungen.

### Die Maassanalyse in der Pharmacopöe.

Von E. Reichardt in Jena.

(Vortrag, gehalten in der General-Versammlung zu Berlin.)

Das Gute ist des Besseren Feind! Dieser oft bewährte Ausspruch kam mir wiederholt in den Sinn, wenn bei Besprechungen über die fertige und nun baldigst zu erwartende neue Auflage der Pharmacopoea Germanica die Unterhaltung für und gegen lief und so namentlich bei der Erwähnung der zum kleinen Theile eingeführten Titrir- oder Maassanalyse. Man kann es Niemand verdenken, wenn er bei dem bewährten und bekannten Gange der Untersuchung bleibt, und mehr oder minder theilt wohl Jeder die Anhänglichkeit an die Gewohnheit, aber diese immerhin als Schwäche zu bezeichnende Anschauung darf nicht so weit gehen, dem Besseren schroff entgegen zu treten.

Fühlen wir doch Alle, dass unser Fach, die Pharmacie, sich ununterbrochen weiter entwickelt, die Anforderungen der wissenschaftlichen Ausbildung von heute ganz andere geworden sind, als noch vor wenigen Jahren und bei dieser unaufhaltsam rollenden Bewegung hat die Chemie gewiss den wesentlichsten Einfluss ausgeübt, so bedeutend, dass es manchem Collegen in den besten thatkräftigsten Jahren schon schwer fallen kann, den neueren Anschauungen Rechnung zu tragen!

Am 17. Aug. 1868 wurde durch Verordnung für den nord-deutschen Bund und dann für das Reich das französische Gewicht- und Maasssystem auch in den deutschen Apotheken eingeführt und damit ein wichtigster Schritt zur Annäherung an den in der Wis-

senschaft schon längst geübten Gebrauch gethan. Für alle Zweige wurde gleiches Maass und Gewicht verordnet und mit einem Schlage waren die gewiss durch das Alter gefeyten Apothekergewichte und Maasse beseitigt, so gut wie das besondere Maass der Fleischer, Bäcker, der einzelnen Städte, Staaten und Stättchen, wie wir sie ja in unserem lieben, deutschen Vaterlande als Pflege des kleinsten und oft kleinlichsten Patriotismus im stärksten Grade vertreten hatten. Wer streitet noch heute über den Fortschritt, der hier gethan wurde? Rechnung, Uebersicht, Addition und sonstige Theilung sind so erleichtert, dass selbst gewiegte Kaufleute das alte Gewicht fast schon vergessen haben.

Der Vortheil bei dieser Einführung liegt in der decimalen Theilung sowohl, wie in dem einfachen Zusammenhange zwischen Gewicht, Hohl- und Längenmaass und bildet so recht eigentlich die einfachste Grundlage der Maass- oder Titriranalyse, welche auch in Frankreich, namentlich durch Gay-Lussac, begründet wurde. Noch jetzt wird der dadurch gewordene Umschwung und die Erleichterung im Verkehr und der Anwendung oft verkannt, oder man giebt sich nicht die geringe Mühe, den gegenseitigen Zusammenhang kennen zu lernen und praktisch zu verwerthen.

Die unbestreitbar vorzügliche decimale Schreibweise und Rechnung ist schon seit viel längerer Zeit bei dem specifischen Gewichte im Gebrauche, während man andererseits vorher namentlich das scheinbar leichter theilbare Duodecimalsystem hartnäckig festhielt für Maass und für Gewicht, für den Fuss und die sehr verschieden gestaltete Elle, für den Tag und die Stunde u. s. w.

Um nur eine wesentliche Erleichterung zu erwähnen, welche in den Apotheken noch wenig gehandhabt zu werden scheint und von den Kaufleuten fast gar nicht, deute ich auf die Beziehung des specifischen Gewichtes auf das jetzt gebräuchliche Hohlmaass hin. Ein Liter Wasser wiegt bei dem bekannten normalen Wärmegrade 1000 g., das specifische Gewicht der festen und flüssigen Körper bezieht sich auf dieselbe Einheit des Wassers, auf 1 oder auf 1000 g. und giebt somit stets an, wie viel ein Liter der Flüssigkeit von bekanntem specifischem Gewicht wiegt; ist dies z. B. 0,830, so giebt dies an, dass ein Liter desselben 830 g. wiege, mit anderen Worten, keine Flüssigkeit, deren specifisches Gewicht bekannt ist, braucht gewogen zu werden, da dieses genau angiebt, wie viel 1 Cubikcent. oder Liter wiegt und es ist Sache der ein-

fachsten Rechnung, ein bestimmtes Gewicht durch das Maass wiederzugeben. Gewöhnen wir uns mehr und mehr an diese Handhabung, so werden sehr bald die grossen Vortheile erkannt werden und lästige Wägungen z. B. stark ätzender Flüssigkeiten, Säuren und Basen, verwandeln sich in das weit sichere und gefahrlosere Messen derselben, während die Bestimmung des specifischen Gewichtes nur eine sehr kleine Menge Stoff und kürzeste Arbeit beansprucht.

Die Maassanalyse verbindet aber diese eben flüchtig erwähnte Verwendung des Maasses mit der chemischen Analyse, wie schon die Benennung selbst deutlichst ausspricht und führte hierbei zu einer gleich grossen Erleichterung der Analyse selbst, wie zu einer vorher in vielen Fällen gar nicht möglichen Genauigkeit der Mengenbestimmung. Vor dem Gebrauche der Maassanalyse benutzte man die Farbenreagentien, gewöhnlich nur Lackmus und Curcuma, zur Kenntniss der Neutralität und der sauren oder alkalischen Beschaffenheit, jetzt braucht man eine grosse Zahl Farbenerscheinungen zur quantitativen Analyse und der Grad der Feinheit dieser Reaction giebt erst die Grenze der Bestimmung der kleinsten Menge irgend eines hierzu geeigneten Stoffes!

Die früher fast allein ausgebreitet verwendete Gewichtsanalyse hat einmal die Grenze der Genauigkeit in der gegebenen Methode, die zweite in der Genauigkeit der Wage und eine dritte und gewöhnlich wichtigste in der Geschicklichkeit des Analytikers selbst. Die Maassanalyse wird nicht von der Wage, sondern dem Maasse beschränkt und da Flüssigkeiten meistens in wünschenswerther Menge und Beschaffenheit zu Gebote stehen, so erlangt dieser Weg eine weit grössere, leicht zu handhabende Genauigkeit, als die feinste analytische Wage sie gestatten kann, der geübteste Chemiker sie auf gewichtsanalytischem Wege zu erlangen im Stande ist. Häufig habe ich die Bemerkung machen können, dass selbst geschulte Chemiker, hervorragende Gelehrte, von diesem unleugbaren Vorzuge der Maassanalyse keine Verwendung machen. Um mit Zahlen zu sprechen, so wird jeder Sachverständige zustehen, dass mit der Wägung eines Milligrammes die Genauigkeit selbst der feinen analytischen Wagen ihre nahe Grenze erreicht hat, oder wir noch den zehnten und hundertsten Theil des Milligrammes bei sorgfältiger Arbeit feststellen können. Dies erreicht aber bei Weitem nicht die Grenze der Verdünnung, wie wir die-



selbe ohne jegliche Mühe erlangen können. Die Genauigkeit der Bestimmung der Menge hängt deshalb nicht mehr von der Feinheit eines mechanischen Apparates ab, sondern von der Sichtbarkeit einer Reaction, welche eben unendlich viel feiner ist und weit leichter merkbar, als unter Umständen die Wägung mit Theilen eines Milligrammes.

Man sollte meinen, dass die Maassanalyse den Apotheker anheimele, denn kein Zweig der Naturwissenschaften war so lange und dauernd gewohnt, die Mensuren zu gebrauchen, die ja theilweise schon bis auf kleine Theilungen gezeichnet wurden. Die Mensuren der heutigen Maassanalyse haben allerdings andere Formen, wie die Maassflaschen, die Pipetten und Buretten, sind aber nichts als Flüssigkeitsgemässe, welche mit grösster Genauigkeit zu fertigen sind und leicht bis auf kleinste Theilungen getrieben werden können. Die Buretten und Pipetten sind verbesserte Tropfgläser oder Tropfröhren und beanspruchen eigentlich weniger Aufmerksamkeit wie die letzteren, da der Quetschhahn oder die kleine, leicht mit dem Finger zu schliessende Röhre die Handhabung wesentlich erleichtern. Die Arbeit selbst ist aber gerade dem Apotheker so angepasst, dass die ersten Versuche dazu führen müssen, die maassanalytischen Arbeiten zu den angenehmsten der gewohnten Thätigkeit zu machen und wie Uebung überall den Meister macht, auch hier die tägliche Gewohnheit des Tropfenzählens bald als die erprobte Grundlage erkannt werden wird.

Die Maassanalyse wird gern der Gewichtsanalyse gegenüber gestellt, ist aber eigentlich eine bedeutende Vervollkommnung der quantitativen Analyse überhaupt. Beide Wege bestimmen die Menge irgend eines zu ermittelnden Stoffes; man könnte die Maassanalyse vielleicht auch als Farbenanalyse bezeichnen, da sie im Wesentlichen nur dann verwendbar ist, wenn der Verlauf und die Beendigung der Bestimmung möglichst scharf sichtbar wird. Beide Methoden gründen sich in ihrer Verwendung auf die Kenntniss der Aequivalentenzahlen; die Gewichtsanalyse sucht die zu ermittelnden Stoffe in möglichst genau abscheidbarer Form zu erhalten, dann zu wägen und nunmehr nach den äquivalenten Verhältnissen zu berechnen. Hier ist nunmehr diejenige Vervollkommnung der Maassanalyse zu erwähnen, welche die grösste Vereinfachung der Analyse überhaupt bewerkstelligt und ihre Verwendung überall

empfiehlt, wo die erkannte Methode an und für sich die nöthige Genauigkeit verspricht.

Die maassanalytischen Flüssigkeiten werden sofort äquivalent gestellt oder, wie man die Bezeichnung gewählt hat, die Normallösungen entsprechen den Aequivalenten. 1 Aequivalent der gelösten Stoffe befindet sich in 1000, 10000, oder 100000 Maassen der Flüssigkeiten.

Die bisher gebräuchlichen Lösungen der Reagentien richteten sich meistentheils nach der Löslichkeit des Reagenses im festen Zustande und wurden willkürlich 1, 2, 3 Thle. des Stoffes in 10, 12, 20 Theilen Wasser u. dergl. gelöst. Die Arbeit der Darstellung der Normallösung ist im Ganzen genommen die völlig gleiche, beansprucht nur eine genaue Wägung des Stoffes in äquivalenter Menge und eine Liter- oder überhaupt genau gemessene Flasche.

Diese Normallösung dient dann zu zahlreichen Untersuchungen, wenn nicht von Aussen verändernde Einflüsse stattfinden. Eine Normalsalzsäure, -Schwefelsäure hält sich unbegrenzt lange Zeit, wenn der Zutritt neutralisirender Stoffe abgehalten wird, was unschwer zu erreichen ist. Hat man aber die betreffende Bestimmung maassanalytisch bewerkstelligt, so ergiebt der Verbrauch der Normallösung unmittelbar die Menge des ermittelten Stoffes; Sammeln des Niederschlages, Auswaschen, Trocknen und Wiegen und die Berechnung nach äquivalenten Verhältnissen fallen hier weg und somit liegt eine Vereinfachung der Methode vor, welche jedem Praktiker einleuchten muss. Erwähnt man hierbei nochmals, dass die Beobachtung der Farbenreaction gleichzeitig eine weit grössere Genauigkeit gestattet, als die enger begrenzte Gewichtsanalyse sie erreichen kann, so genügt wohl diese Andeutung, die Vorzüglichkeit der maassanalytischen Methode hervorzuheben.

Das Maass der Flüssigkeiten kann natürlich eben so leicht von dem äquivalenten Verhältniss auf das procentische übertragen werden und hiervon hat namentlich die Technik die ausgebreitetste Anwendung gemacht, obgleich die durch die äquivalente Analyse erhaltenen Zahlen die Mengen der Stoffe sehr leicht in procentische umrechnen lassen.

Die Pharmacie umfasst einen Theil und einen wichtigsten der sogen. angewandten Chemie und sicher konnte bei der Abfassung eines neuen Arzneibuches dieser so erprobte und erleichterte

Weg der Analyse nicht übergangen werden, wenn man sich nicht der schwersten und vollkommen gerechtfertigten Vorwürfe bezüglich der Unterlassung aussetzen wollte.

Allein der Weg der Maassanalyse in wenig geänderter, den Gewohnheiten des Faches angepasster Form war schon früher von den Apothekern betreten worden. Die sogen. Tropfenanalyse oder Untersuchung von Lösungen in bestimmter Verdünnung, wie sie namentlich von Biltz mit empfohlen wurde, sind im Grunde nichts als maassanalytische Proben, welche nunmehr durch Einführung der äquivalenten Lösungen den weit höheren, wissenschaftlich begründeten Werth erhalten.

Für die practische Ausführung erhält die maassanalytische Bestimmung noch dadurch den grössten Werth, dass man das Maass der zu erstrebenden Reinheit des Präparates anpassen kann und dieser Weg ist in der neuen Auflage des deutschen Arzneibuches thatsächlich eingeschlagen worden. Hier werden die der Pharmacopöe zu entlehnenden Beispiele die beste Aufklärung geben.

Die Bestimmung der Stärke, d. h. des Gehaltes einer Säure, einer Lauge geschah bis jetzt entweder nur durch das specifische Gewicht, oder bei genaueren Forderungen durch die, wenn mögliche, Gewichtsanalyse. Das specifische Gewicht ist meistens auf die einzelnen Procente beschränkt, oder will man auf halbe Procente Rücksicht nehmen, muss dasselbe auf 4 Decimalstellen ausgedehnt werden d. h. mit einer möglichsten Genauigkeit ermittelt. Neben der Angabe des specifischen Gewichtes enthält die neue Auflage der deutschen Pharmacopöe das Sättigungsvermögen. Z. B. 10 C. C. Essig müssen 10 C. C. Normalkalilösung sättigen, oder bei Acid. arcticum 1 g. = 16 C. C. Normalkali, bei Acid. acet. dilut. 10 g. = 50 C. C. Normalkali, bei Acid. nitric. 3 g. Säure sollen durch 14, 3 C. C. Normalkalilösung gesättigt werden u. s. w. Bei Acid. acet. ist das spec. Gewicht überhaupt nicht zu brauchen; das spec. Gewicht der officinellen Essigsäure von 1,064 ist bekanntlich gleich bei der Säure mit 96 und mit 54 Proc. Essigsäureanhydrid. Essigsäure, wie Salpetersäure würden gewichtsanalytisch sehr schwer und leicht mit Fehlern behaftet zu bestimmen sein!

Die Apparate, welche man zu diesen maassanalytischen Bestimmungen gebraucht, sind höchst einfach und billig und werden jetzt mit grosser Genauigkeit geliefert. Ein Paar markirte Liter-

flaschen und Burettens für 25 — 50 Cubikcent. in  $\frac{1}{10}$  C.C. getheilt reichen eigentlich völlig aus. Die Handhabung ist eine so einfache, dem Apotheker von Alters her so geläufige, dass mit dem ersten Versuche die nöthige Uebung schon erlangt werden kann. Die Angaben der Pharmacopöe beziehen sich, wie bei allen Maassanalysen auf die 10tel Bruchtheile der Cubikcentimeter. Die Normallösungen für Säure und Base sind 1 Aeq. zu 1000 C.C. = 1 Liter.  $\frac{1}{10}$  Cubikcent. entspricht demnach  $\frac{1}{10000}$  Aeq. eines einwerthigen Elementes oder der Verbindung; bei der Salzsäure z. B. = 3,65 Millig.; durch 10fache Verdünnung, wie sie bei der Maassanalyse meist gebraucht wird, ist diese Genauigkeit für den Zehntel Cubikcentimeter auf  $\frac{3,65}{10}$  Millig. leicht zu erhöhen; dieselbe ist aber bei diesen Prüfungen der pharmaceutischen Präparate als unnöthig unterlassen worden.

Durch die Angabe, dass z. B. 3 g. der officinellen Salpetersäure 14,3 C.C. Normalkalilösung zur Sättigung bedürfen, ist demnach die Stärke der Säure scharf festgestellt, aber der Minder- oder Mehrverbrauch an Normalkali ergibt überhaupt jederzeit die Bestimmung der Menge der Säure, so dass man nur die Anzahl der verbrauchten Cubikcent. Normalkali mit der bekannten Aequivalentenzahl der Säure zu vervielfältigen hat und das Ergebniss zeigt auf das Genaueste die Menge der vorhandenen Säure an, demnach eine quantitative Analyse in wenigen Augenblicken ohne jede Wägung und mit der grössten Genauigkeit behaftet. Man darf wohl nur daran erinnern, welchen Aufenthalt eine gewichtsanalytische Bestimmung, auch der leicht zu ermittelnden Salzsäure, machen würde gegenüber der einfachen Neutralisation mit titrirter Lauge. Diese genaueste und augenblickliche Ermittlung ist aber auch namentlich für eine Verdünnung auf bestimmten Gehalt von Vortheil, wie dieselbe so oft bei den verschiedensten chemischen Arbeiten vorzukommen pflegt.

Genau dieselbe Erörterung, nur im umgekehrten Sinne, würde die Betrachtung der Neutralisation der Laugen ergeben.

Die Pharmacopoea Germ. edit. altera hat auch einen neuen Indicator, das Phenolphthalein aufgenommen; dasselbe empfiehlt sich durch die fast überraschende Schnelligkeit im Farbenwechsel von farblos bis zu schön violettroth bei dem Vorwalten der kleinsten Menge Alkali. Das Phenolphthalein hat schon mannigfache Ver-

wendung in der Technik gefunden und wird von Vielen dem Verhalten des Lackmusfarbstoffes oder des gerötheten vorgezogen; jedenfalls liegt der Vortheil der Haltbarkeit vor, da die Lösung eine alkoholische ist und farblos sein soll, häufig jedoch ein wenig bräunlich aussieht, was in keiner Weise beeinträchtigt, da man nur ein oder wenige Tropfen der Probe zufügt, wobei öfters ein sehr schwaches Opalisiren eintritt, jedoch ebenfalls ohne jede Beeinträchtigung der Schärfe der Reaction.

Wegen der bekannten Vorzüge des Verhaltens des Cochenillefarbstoffes bei Gegenwart von Bicarbonaten ist für die Neutralitätsbestimmung der Alkalicarbonate die Cochenilletinctur unter die Reagentien aufgenommen worden.

Die Maassanalyse gestattet aber ferner durch Regelung des Maasses sofort die Reinheit des Präparates wieder zu geben, wie dieselbe von Biltz schon durch bestimmte Verdünnungen Ausdruck fand und demzufolge auch in der neuen Pharmacopöeaufgabe ausserdem vielfach Verwendung fand.

Bei Kali carbonicum werden mindestens 95 Proc. Kaliumcarbonat verlangt, bei Kali carbonicum crudum mindestens 90 Proc.

Die erste Auflage der Pharmacopoea Germ. sagt bei Kali carbonicum pur. über den Gehalt gar nichts, bei depuratum werden ungefähr 80 Thle. Kaliumcarbonat verlangt, bei crudum nicht weniger als 65 Thle., wie zu bestimmen, ist dem Suchenden völlig überlassen. Die neue Auflage dagegen sagt, dass Kalium carbon. (d. h. früher purum) für 2 g. 27,4 C.C. Normalsalzsäure zur Neutralisation bedürfen, bei crudum 26 C.C.; die erstere Menge entspricht einem Gehalte von 94,5 Proc., die letztere 89,7 Proc. Kaliumcarbonates. Obgleich noch die Flammenprüfung auf Natron angegeben ist, würden schon geringe Mengen Natron auch bei der Neutralisation bemerkbar werden, da die Aequivalentenzahlen von Natrium und Kalium hinreichend verschieden sind.

Für die Bestimmung der Chloride, Bromide, Jodide ist die titrirte, d. h. äquivalente Silberlösung in Anwendung gebracht und hier sofort wieder das zu verlangende Maass an Reinheit ausgedrückt worden. Wie schwierig gerade bei dem Jod und Bromkalium der Nachweis und die Bestimmung der Menge des etwaigen Chlorgehaltes ist, ist bekannt; die Aequivalentenzahlen von Chlor, Brom und Jod bieten dagegen so bedeutende Verschiedenheiten, dass sie alsbald bei der Maassanalyse hervortreten müssten. Chlor

besitzt das weit niedrigere Atomgewicht und verbraucht daher weit mehr der Silberlösung. 1 Gewichtstheil Chlor bindet 3 Gewichtstheile Silber, Brom nur 1,35 und Jod nur 0,85 Thle. Die Prüfung der Pharmacopöe besagt, dass 0,2 g. Kaliumjodid mit 13 C. C. Zehntelnormal-Silberlösung ausgefällt werden sollen, bei Bromkalium sollen 0,3 g. 25,6 C. C. Silberlösung verbrauchen. Dies entspricht den reinen Präparaten und würde ein bedeutenderer Chlorgehalt sofort mehr der Silberlösung verbrauchen. Deshalb ist die Prüfung bei Bromkalium so ausgedrückt, dass 0,3 g. nicht mehr als 25,6 C. C. Silberlösung verbrauchen dürfen und bei Jodkalium wird die Fällung in ammoniakalischer Lösung bewerkstelligt; das Filtrat darf nach Uebersättigung mit Salpetersäure innerhalb 10 Minuten nicht bis zur Undurchsichtigkeit getrübt werden. Hierbei ist demnach die Prüfung auf Chlor berücksichtigt und ein geringer Gehalt gestattet worden, wie er bei den reinen Handelspräparaten vorkommt.

Bedenkt man, dass die quantitative Controle von Jod- und Bromkalium oder Bromnatrium durch eine einzige Flüssigkeitsprobe ohne jede Wägung, Trocknung und Filtration bewerkstelligt wird und noch dazu mit einer nicht zu übertreffenden Genauigkeit, welche sogar die Verunreinigungsgrenzen anzugeben gestattet, so liegt wohl der Beweis vor, dass eine derartige, leicht zu handhabende Bestimmung nicht übersehen werden durfte.

Für die Bestimmung des Jodes ist die äquivalente Lösung des Natriumthiosulfates aufgenommen worden. 0,2 g. Jod werden mittelst Kaliumjodid in Lösung gebracht und müssen 15,5 bis 15,7 C. C. der Zehntelnormalnatriumthiosulfatlösung zur Entfärbung gebrauchen d. h. 98,4—99,7 Proc. Jod enthalten, wobei der stets vorhandenen geringen Wassermenge Rechnung getragen wird. Verunreinigungen anderer Art werden durch die scharfe Prüfung ausgeschlossen.

Das Chlor im Chlorwasser, der Gehalt des Chlorkalkes werden zur Entwicklung von Jod verbraucht und nun dieses auf gleiche Weise, wie oben bestimmt, so dass die eine Prüfung mehrfach verwendet wird. Ausführung und Genauigkeit sind dem früher eingeführten Verfahren weit vorzuziehen. Endlich wird auch das Freiwerden des Jodes aus Jodiden durch Eisenoxydlösungen benutzt, um den Gehalt an Eisenoxd in Liq. ferri acetici und Ferr. oxydat. sacchar. solubile zu ermitteln, wodurch abermals die Na-

triumthiosulfatlösung Verwendung findet und zwar auf völlig gleiche Weise.

Die äquivalente Jodlösung dient zur Bestimmung der arsenigen Säure in Liq. Kali arsenicosi, eine Ermittlung, welche unbedingt genau, ebenso nothwendig ist und den etwaigen Gehalt an Arsensäure nicht berücksichtigt.

Für die Bestimmung des Silbers in Argent. nitric. cum Kali nitrico wird äquivalente Lösung von Chlornatrium benutzt.

Um nun die wichtigen Eisenoxydulpräparate auf den Gehalt an Oxydul zu prüfen, oder Ferrum pulveratum, wurde die bekannte und so äusserst scharf und glatt verlaufende Reaction mit Kaliumpermanganat eingeführt. Hierdurch ist es allein möglich, in kürzester Zeit ohne weitere Wägung das sonst so schwer zu trennende und zu bestimmende Eisenoxydul auf das Schärfste zu ermitteln und somit konnte die Bestimmungsweise nicht gut umgangen werden.

Endlich ist auch die Bedeutung unserer jetzigen Verbandmittel in Rücksicht genommen und die Bestimmung der Carbolsäure, bei Acid. carbolicum liquefactum durch Kaliumbromidbromat gegeben worden, wodurch selbst kleine Mengen Carbolsäure noch sehr genau der Menge nach festgestellt und verglichen werden können.

Die Zahl der volumetrischen Lösungen, welche die neue Auflage der Pharmacopoea Germanica enthält, beträgt 12, hiervon sind jedoch 3 Farbenreagentien, nämlich Solutio Phenolphthaleini, Tinctura Coccionellae und Liq. Amyli volumetricus, die bekannte und sehr empfindliche Jodzinkstärkelösung; nur 9 eigentliche äquivalente Normallösungen bleiben übrig und zwar Acid. hydrochloricum, Liq. Argenti nitrici, Liq. Jodi, Kali bromat. und bromici, hydrici und permanganici, Liq. Natrii chlorati und thiosulfurici.

Mit diesen wenigen und sehr leicht zu bereitenden Lösungen werden die wichtigen Bestimmungen ausgeführt, welche soeben Erwähnung fanden, Bestimmungen, welche früher entweder überhaupt unterlassen wurden, oder mit sehr fraglicher Genauigkeit behaftet waren, jetzt aber weit schneller und mit grösster Schärfe bewerkstelligt werden können. Es genügt wohl an die streitigen Ergebnisse der Untersuchung von Ferr. reductum zu erinnern, welche so vielfach als unrichtig erkannt wurden, an die nur qualitativ zu prüfenden Verbindungen von Jod, Jodkalium, Bromkalium

u. s. w. und dass mit den früher empfohlenen Mengenbestimmungen in keiner Weise eine gleichzeitige Reinheitsgrenze mit Beachtung fand, um nochmals die Nothwendigkeit der maassanalytischen Ermittlungen zu betonen.

Wenn auch die ersten Anfänge der Maassanalyse französischen Chemikern zugeschrieben werden, so war es dennoch ein Altvater der Pharmacie, unser unvergesslicher Mohr, welcher vor wenigen Jahren, in der Generalversammlung zu Coblenz, gewissermaassen den Schwanengesang an die deutsche Pharmacie ertönen liess, und viel früher sein berühmtes Werk über Titriranalyse herausgab. Mit dem practischen Verständniss des Apothekers erkannte Mohr in hervorragender Weise die Wichtigkeit der Maassanalyse und mit der ihm eigenen Genauigkeit und Bestimmtheit besprach derselbe Methode für Methode, gab in deutlichen Abbildungen die theilweise nach ihm benannten Apparate der Maassanalyse wieder und half so recht eigentlich dieser Analyse erst auf den festen Fuss. Gut Ding will Weile haben und so bürgerte sich auch dieser Weg erst langsam ein; man hielt denselben vielfach für eine Art Spielerei und betrachtete die Ergebnisse keineswegs mit Vertrauen. Wie überall, so wurden auch hier viele vergeblichen Wege eingeschlagen, manche Farbenreaction als zu schwach erkannt, manche Erscheinung maassanalytisch zu verwerthen gesucht, welche bei wiederholter Prüfung nicht stichhaltig war.

Von diesen, jeder wissenschaftlichen Forschung eigenen Ausschreitungen sind die wenigen Prüfungen der neuen Pharmacopöe völlig frei, es sind nur einfache und wohl erprobte Methoden eingeführt worden. Die Nothwendigkeit der Aufnahme fand in der gesammten Commission einmüthige Unterstützung und ich denke, es genügt einem jeden deutschen Pharmaceuten, den Namen Mohr zu nennen, um anzudeuten, dass man unverdrossen den Wegen dieses Mannes folgen kann, der so oft die richtige und practische Wahl getroffen hat und immer das Vorbild für einen deutschen Apotheker in Wissenschaft und Praxis sein und bleiben wird.

---



## Acidum benzoicum der Pharm. germ. ed. II., und deren Prüfung auf Identität mittelst Permanganat.

Von C. Schneider in Sprottau.

Wenn die von der Pharm. germ. angegebene Prüfungsmethode von Acid. benzoicum mittelst übermangansaurem Kali meinerseits nochmals einer öffentlichen Besprechung unterzogen wird, so wollen die mit dem Stoffe genugsam bekannten Leser dies entschuldigen; aber Urtheile über den Werth dieser Methode, wie dieselben in der so eben erschienenen ersten Lieferung des Commentars zur Pharm. germ. ed. II. von Herrn Dr. Herm. Hager ausgesprochen worden, forderten mich zu einer gründlichen nochmaligen Prüfung derselben heraus, und konnten trotz der Verehrung, welche ich dem Namen des berühmten Verfassers zolle, nicht ohne Entgegnung bleiben, weil der weitverbreitete Hager'sche Commentar wohl sehr allseitig zur Belehrung auch unserer jüngeren Fachgenossen herangezogen wird.

Herr Dr. Hager sagt nämlich (S. 58 D. Comm., Z. 14 v. oben):

„Eine Eigenschaft, oder Reaction, durch welche sich die aus Benzoë sublimirte Säure von den maskirten Benzoëblumen unterscheiden lässt, hat die Pharmac. nicht angegeben. Die Reaction mit Kaliumhypermanganat, welche die Ph. angiebt, ist ohne Werth; denn gerade einige besonders hergestellte maskirte Benzoëblumen verhielten sich den Anforderungen der Pharm. gemäss, und zu verschiedenen Zeiten bereitete Benzoëblumen ergaben in dieser Probe ein völlig verschiedenes Verhalten.“

Hätte Herr Dr. Hager vorstehende Worte mit seiner (S. 49, Z. 5 v. unten) gemachten Bemerkung: „Da die käufliche Waare fast immer eine maskirte ist, so ist der rechtliche Pharmaceut genöthigt, die Darstellung der Benzoë-Blumen im pharmaceutischen Laboratorium vorzunehmen“ — geschlossen, so hätte ich mit ihm das Bedauern über den in der neuen Pharmacopöe fühlbaren Mangel einer Darstellungsvorschrift theilen müssen, welchem ich bereits in meiner Arbeit über officinelle Benzoësäure (Archiv 1882, S. 401, 404 und 412) Ausdruck gegeben habe. Denn: perfectum est sub sole nil. —

Es befremdet daher nicht wenig, von dem Verfasser unmittelbar darauf (Comm. S. 58, Z. 28 v. o.) dasselbe so eben verpönte Kaliumhypermanganat in einer veränderten Vorschrift dennoch zur

Unterscheidung von maskirten und ächten Benzoëblumen herangezogen zu finden. — Dort heisst es: „Wenn man die maskirte Säure in Wasser löst, und die erkaltete Lösung mit Kaliumhyperpermanganat tingirt, so wird das Violett der Flüssigkeit erst im Verlaufe von mehreren Minuten in Braun verändert, während die sublimirte natürliche Säure, die mit Aethereum durchtränkte, diese Farbenänderung schon im Verlaufe von höchstens  $1\frac{1}{2}$  Minute, in einer Wärme von  $50-100^{\circ}$  aber sofort vollzieht. Eine viel künstliche Säure enthaltende sublimirte Harzbenzoësäure ist also mit dieser Probe, aber auch mit anderen unter Prüfung (1 und 4) angeführten Proben zu erkennen.“

Das Befremden aber steigert sich, wenn man in der so eben angeführten Prüfungsmethode Dr. Hager's jede Angabe über die Concentration; 1) der Lösung der Benzoësäure; 2) der Lösung des Permanganats, und über die Menge des Zusatzes des letzteren vermisst.

Ehe ich jedoch zu der Beleuchtung der unter Prüfung S. 60, 5. angegebenen noch weiteren zwei Permanganat-Proben Dr. Hager's übergehe, muss ich mir gestatten, einen principiellen Irrthum Hager's, welcher sich S. 59, Z. 26 ausgesprochen, und S. 62, Z. 19 wiederholt findet, zu berichtigen.

Wer jemals Benzoësäure aus Harz sublimirt hat, weiss, dass bei richtiger Temperatur ( $150-160^{\circ}$ ) d. h. mit dem Thermometer geleiteter Arbeit die in der ersten Sublimationsfraktion übersublimirenden Blumen am reichsten durchtränkt sind von ätherischem Oele, und deshalb gelb und bräunlich, während die nach der Pulverung des rückständigen Harzkuchens und abermals wiederholter Sublimation gewonnenen Benzoëblumen viel ärmer sind an ätherischem Oele, und deshalb fast farblos erscheinen. (Cf. Pharm. Ztg. 1882 No. 20, S. 146, Spalte 2, Zeile 53 v. u. u. f. Spalte 3).<sup>1</sup>

1) Aus den hier veröffentlichten Versuchen geht unzweifelhaft hervor, dass die ersten Sublimationsfraktionen reicher an äther. Oel eine grössere Menge von Permanganat zur Entfärbung bedürfen — ausserdem aber, wie der Augenschein lehrt, dunkler gefärbt sind, als die späteren Fraktionsublimat. — Gerade umgekehrt ist es jedoch mit der Beschaffenheit der Reihenfolge der auf nassem Wege aus Siam-Benzoë fractionirten Krystallisationen. Da ist nämlich die zuletzt erhältliche Krystallisationsfraktion die dunkel-farbigste und reichste an ätherischem Oel.

Wenn Herr Dr. Hager S. 59 und 62 s. Comm. sagt,  $\frac{4}{5}$  „der zuerst aus Harz sublimirenden Benzoëblumen sind rein weiss, und erst bei bedeutend verstärkter Hitze treten gelbliche und stärker gefärbte Krystalle auf. Mitunter, aber immer nur selten, kommt eine Benzoë vor, welche wenig weisses oder gelbliches Sublimat liefert“, und den Verfassern der Pharmacopöe „Mangel an Praxis“ vorwirft, „weil die Pharmacopöe nur gelbliche bis gelbbraune Benzoëblumen als officinelle anerkannt“ so ist das einem älteren Praktiker gänzlich unverständlich.

S. 60 (unter Prüfung 5) giebt Herr Dr. Hager eine zweite Vorschrift zur Prüfung der Benzoëblumen mit Kaliumhypermanganat an. Dieselbe lautet Z. 15 folgendermaassen:

„Von der kalten gesättigten Lösung der sublimirten Benzoësäure werden 10 C.C. mit circa (!) 10 Tropfen der (?) Kaliumhypermanganat-Lösung versetzt und gemischt. Es muss im Verlaufe von  $1\frac{1}{2}$  Minuten die rothviolette Farbe in Rothbraun oder Braun übergehen. Wird die Säurelösung auf  $70-100^{\circ}$  C. erhitzt und mit (?) Hypermanganat versetzt, so muss das Rothviolett in Braun übergehen. Der Zeitraum  $\frac{1}{2}$  Secunde ist hier selbst unzulässig. Dauert die Umwandlung des Violetts in Braun im ersten Experiment 2 oder mehr Minuten, im zweiten 1 oder mehrere Secunden, so liegen mehr oder weniger maskirte Benzoëblumen vor. Bei der präcipitirten reinen Benzoësäure verlaufen 4—8 Min., ehe das Violett gestört oder zerstört wird.“

Herr Dr. Hager knüpft an die Mittheilung dieser seiner Methode ganz unvermittelt den abermaligen Schluss:

„Die Reaction mit Kaliumhypermanganat, welche die Ph. recipirt hat, ist ohne allen Werth; denn verschieden maskirte Benzoëblumen ergaben mit ächter verglichen in den meisten Fällen ein gleiches Verhalten, und die Entfärbung war bei den Spuren von Zimmtsäure enthaltenden Benzoëblumen immer am schnellsten eingetreten, oder es war in dem einen Falle vollständige Entfärbung sowohl des Wassers (?) wie der ausgeschiedenen Krystalle früher oder später eingetreten oder die ausgeschiedenen Krystalle waren von einem rothbraunen Bodensatze umgeben.“

Sieht man nun die angegebene Prüfungsvorschrift Dr. Hager's genauer an, so fragt man unwillkürlich:

1) Wie viel Benzoësäure hat Herr Dr. Hager zur Herstellung der „kalten gesättigten“ Lösung verwendet? Denn es ist durch-

aus bestimmend für das Resultat, ob man eine grössere oder kleinere Quantität derselben zur Herstellung einer gesättigten Lösung anwendet, weil die reducirend wirkenden Stoffe fast vollständig von der Flüssigkeit aufgenommen werden. (cf. Schlickum Ph. Ztg. 1882, No. 24, Sp. 3, Z. 6).

2) Hat man den Ausdruck: „kalten gesättigten Lösung“ im Sinne der Vorschrift der Pharmacopöe aufzufassen, d. h. also, die Benzoësäure heiss zu lösen, und die erkaltete Flüssigkeit zu untersuchen mit (oder ohne?) den ausgeschiedenen Krystallen — oder die qu. Benzoësäure mit kaltem Wasser zu schütteln und das Filtrat zu prüfen?

3) Wie viel Tropfen bedeutet wohl das Wort „circa“?

4) Welche Concentration soll die zu verwendende Permanganat-Lösung haben? (es heisst bei Dr. Hager nur „der“ Kaliumpermanganat-Lösung).

Um daher diese Methode überhaupt prüfen, und um überhaupt vergleichsfähige Resultate von dieser Prüfung erwarten zu können, war ich genöthigt, für diese Hager'sche Methode die Lösungsverhältnisse der Prüfungsvorschrift der Pharmacopöe für die Benzoësäure- und die Permanganat-Lösung zu adoptiren, und nolens volens die Tropfenzahl der  $\frac{1}{2}$  procentigen Permanganat-Lösung auf 10 zu fixiren.

Nun zu den mit dieser — von mir solchergestalt präcisirten — Methode erhaltenen Resultaten:

Zuerst prüfte ich damit die ächten Benzoësäure-Sorten, welche ich durch eigenhändige Sublimation aus bestem Siam-Benzoë-Harze (in glänzenden Blöcken) in einzelnen Fraktionen (S. Pharm. Ztg. 1882, No. 20 und Archiv 1882, S. 404) dargestellt hatte, und verfuhr folgendermaassen:

0,4 g. der qu. Benzoësäure wurden in 20 C.C. dest. Wassers durch Erwärmen gelöst, die Lösung nach dem Erkalten von den abgeschiedenen Krystallen abfiltrirt, 10 C.C. davon abpipettirt und mit 10 Tropfen einer  $\frac{1}{2}$  procentigen Permanganat-Lösung versetzt:

1) Das Gemisch der gelb-bräunlichen Krystalle des ersten und zweiten Fraktionssublimats nach  $1\frac{1}{2}$  Minute fast vollständig farblos.

2) Das dritte, kaum gefärbte Fraktionssubl. nach  $1\frac{1}{2}$  Min. braun.

3) Das vierte, fast ganz farblose, Fraktionssubl. war nach  $1\frac{1}{2}$  Min. noch sehr wenig verändert, bald darauf, nach 3 Min., bräunlich.

4) Das fünfte, ganz farblose, Fraktionssublimat war nach  $1\frac{1}{2}$  Min. noch wenig verändert, nach 3 Min. bräunlich.

5) Das Gemisch aller vorstehenden Fraktionssublimat, das Gesamtproduct von gelb-bräunlicher Farbe verhielt sich ebenso wie 1.

Von einer weiteren ächten selbst sublimirten Benzoë-säure (dieselbe war aus einer anderen Siam-Benzoë erster Qualität, welche sich von der vorher verwendeten glänzenden Block-Benzoë dadurch unterschied, dass sie von viel hellerer Farbe, und aus einem Conglomerat kleinerer und grösserer Mandeln bestand) wurden derselben Probe unterworfen:

1) Das bräunlich-gelbe Gemisch der ersten und zweiten Fraktionssublimation: es wurde nach  $1\frac{1}{2}$  Minuten ganz hell gelbbraunlich; kurz darauf fast vollständig entfärbt.

2) Das fast farblose dritte Fraktionssublimat zeigte sich nach  $1\frac{1}{2}$  Minuten noch deutlich roth, mit sehr schwachem Stich ins Bräunliche, auch noch nach 5 Minuten.

3) Das Gemisch aus den vorigen (Gesamtproduct) von bräunlich-gelber Farbe wurde fast augenblicklich hellbraun, bald darauf fast farblos.

Eigenhändig aus Penang- und aus Palambang-Sumatra-Harz sublimirte Benzoë-säure kann wegen ihres Gehaltes an Zimmtsäure nicht mit Sicherheit zu Vergleichsversuchen mit Permanganat herangezogen werden. Die sehr vielen meiner Herren Collegen vorgelegenen Proben von Fraktionssublimaten dieser Gattung kennzeichnen sich (in gleicher Weise wie die Siam-Benzoë-säure) in den zuerst erhaltenen Blumen durch gelb-bräunliche Farbe, die späteren Fraktionen sind ganz farblos. (cf. Archiv 1882, S. 413).

Damit ist wohl die Behauptung Dr. Hager's, nur ausnahmsweise komme eine Benzoë vor, welche ein gelbliches Sublimat liefere, genugsam widerlegt. — Wenn Herr Dr. Hager für seine Probe (cf. Comm. S. 59, Z. 31) „farblose Krystalle“ fordert, so ist diese Forderung eine unerfüllbare, es sei denn, dass er sich mit Handelswaare, sog. Acid. benzoic. e gum.

subl., oder den letzten Fraktions-Sublimaten aus Harz genügen lassen will.

Aus dem Vorangegangenen erhellt klar, dass dieser Hager'schen Prüfungsmethode genau derselbe Vorwurf gemacht werden müsste, welchen Dr. Hager (S. 58, Z. 14 v. o.) der Prüfungsvorschrift der Pharm. macht, nämlich:

„sie ist ohne Werth, weil zu verschiedenen Zeiten bereitete Benzoëblumen in dieser Probe ein verschiedenes Verhalten ergaben“

wenn nämlich der Vorwurf Dr. Hager's überhaupt ein stichhaltiger wäre; denn kein Apotheker wird auf den Gedanken kommen, Fraktionssublimata zu anderen als zu wissenschaftlichen Zwecken besonders darzustellen, — zum Arzneiegebrauch wird immer ein sorgfältig hergestelltes Gemisch sämtlicher Sublimationsfraktionen zur Verwendung kommen müssen, und dieses Gemisch, das Gesamtproduct (cf. Archiv 1882, S. 406, Z. 7—11) wird dann nicht nur der (NB. von mir vorstehend präcisirten) Probe von Dr. Hager, welche auf 0,1 Benzoëblumen nur 5 Tropfen einer  $\frac{1}{2}$ tigen Permanganat-Lösung erfordert, nach  $1\frac{1}{2}$  Minuten, sondern auch der Forderung der Pharmacop., welche 16 Tropfen derselben Permanganat-Lösung 8 Stunden auf dieselbe Gewichtsmenge Benzoësäure (ohne vorgängige Filtration) wirken lässt, mit Leichtigkeit entsprechen können.

Herr Dr. Hager aber sagt (S. 58, Z. 16 v. o.) auch, die Methode der Pharm. sei ohne Werth, weil grade einige besonders hergestellte maskirte Benzoëblumen sich den Anforderungen der Pharmacopöe gemäss verhalten, und wir wollen nun sehen, wie seine (NB. von mir erst zu Vergleichsversuchen präcisirte) Prüfungsvorschrift diesen Zweck erfüllt.

Es wurden folgende eigens dazu hergestellte maskirte Benzoëblumen dieser Hager'schen Probe unterworfen, und zwar:

- 1) Toluol-Benzoësäure und Siam-Harz zu gleichen Gewichtstheilen sublimirt, war nach  $\frac{1}{2}$  Minute fast völlig farblos.
- 2) Toluol-Benzoësäure und  $\frac{1}{3}$  Siam-Harz wurde erst nach 5 Minuten braun.
- 3) Toluol- und Harn-Benzoës. und  $\frac{1}{3}$  Siam-Harz war noch nach  $1\frac{1}{2}$  Minute roth.

4) Toluol-Benzoesäure und  $\frac{1}{10}$  Siam-Harz war noch nach  $\frac{1}{2}$  Minute roth; nach 5 Minuten begann Bräunung.

5) Toluol-Benzoesäure und Vanillin zu gleichen Gewichts-Theilen sublimirt, augenblicklich unter gelbbraunlicher Trübung entfärbt.

6) Toluol-Benzoesäure u.  $\frac{1}{20}$  Vanillin nach  $1\frac{1}{2}$  Min. entfärbt.

7) Toluol-Benzoesäure u.  $\frac{1}{30}$  Vanillin                      desgl.

8) Toluol-Benzoesäure u.  $\frac{1}{50}$  Vanillin                      desgl.

9) Toluol-Benzoesäure und  $\frac{1}{100}$  Vanillin nach 2 Minuten begann Bräunung.

10) Harn-Benzoesäure aus Eisessig gefällt (cf. Gehe's Handelsbericht Sept. 1882, S. 41) nach 5 Minuten roth-bräunlich.

11) Handelswaare, sogenanntes Acid. benz. e gumm. sublim., vermeintlich den Anforderungen der Pharm. germ. ed. II. entsprechend hergestellt, und mir zur Prüfung zugesendet:

- a) nach  $1\frac{1}{2}$  Minuten braun,
- b) - 5 - desgl.,
- c) - 5 - rothbräunlich,
- d) - 5 - bräunlichroth,
- e) - 5 - desgl.,
- f) - 5 - noch roth,
- g) - 5 - desgl.,
- h) - 5 - desgl.

Aus dieser Zusammenstellung ersieht man, dass sowohl No. 1, als auch 5, 6, 7, 8, 11a bei Anwendung obiger Hager'schen Methode als vollgiltige ächte Benzoëblumen ungerechtfertigt hätten passiren müssen; dass also diese Methode zur sichern Unterscheidung aller Falsifikate von ächter Harzsäure ungeeignet ist. Kämen wirklich hier noch etwaige Zweifel ins Spiel, so genügt allein der Hinweis darauf,

dass die Hager'sche Prüfungsvorschrift, wenn sie nach ihrem unbestimmten Wortlaut angewendet würde, vergleichsfähige Resultate überhaupt niemals ergeben könnte, und dass die Behauptung,

„die Reaction der Pharmacopöe sei ohne allen Werth“ mit doppeltem Gewicht auf die Originalvorschrift des Herrn Dr. Hager zurückfällt.

Herr Dr. Hager begnügt sich jedoch nicht mit der Angabe zweier Permanganatproben, sondern veröffentlicht noch eine (oben

bereits kurz angedeutete) dritte Methode mit Kaliumhyper-manganat.

Diese ist wunderbarer Weise eine Copie der Quantitätsverhältnisse der von der Pharm. germ. II. recipirten Prüfungsvorschrift mit der einzigen Veränderung, eine Verdünnung der Benzoësäurelösung auf 35 — 36 C.C. und eine zweitägige Beobachtungsfrist vorzuschreiben. — Gleichzeitig aber trägt der Herr Verfasser eine Unsicherheit bezüglich der Temperaturverhältnisse hinein, vor deren Vernachlässigung er auf derselben Seite, 7 Zeilen vorher, nicht genug warnen zu müssen glaubte, um die Prüfungsvorschrift der Pharmac. zu discreditiren. —

Zum Beweise seiner Behauptung, „die Prüfungsmethode der Pharmac. sei ganz ohne Werth“, führt Herr Dr. H. (Comm. S. 60, No. 5, Abh. 2, Z. 8) nämlich aus, dass

„Temperatur, selbst der Einfluss von Licht und Schatten, sich in den verschiedenen Proben (nämlich nach der Vorschrift der Pharmacopöe) verschieden bemerkbar machte“, und in seiner unmittelbar anschliessenden Vorschrift sagt er:

„Folgende Probe kann vielleicht auch zur Erkennung der sublimirten ächten Säure dienen. 0,1 g. der Säure werden in circa<sup>1</sup> 6 C.C. Wasser unter Aufkochen gelöst, die Lösung wird dann bis auf 35 — 36 C.C.<sup>1</sup> mit Wasser aufgefüllt, fast erkaltet mit 16 Tropfen der Permanganatlösung (1 : 200) vermischt und an einen Ort mit gebrochenem Tageslichte gestellt. Wenn nach Verlauf von 2 Tagen die Flüssigkeit noch durchweg gefärbt (braunroth, braun, braungelb) ist, so liegt maskirte Säure vor. Die ächte sublimirte bildet eine klare fast farblose Flüssigkeitsschicht mit geringem braunen Bodensatz.“

Nun folgt allerdings das Eingeständniss:

„Damit ist aber nicht behauptet, dass auch eine maskirte Säure sich nicht ebenso verhalten könne.“ —

Die Ungenauigkeiten und Unsicherheiten, dieser Methode liegen

- 1) in den schwankenden Temperaturverhältnissen unter denen Herr Dr. H. arbeitet, indem er der „fast erkalteten“ Lösung das Permanganat zusetzt,

---

1) Weshalb denn circa? und weshalb 35 — 36 C.C.? und nicht 36 C.C.?



- 2) in der Unklarheit, ob man filtrirte oder unfiltrirte Lösung auf 35 — 36 C.C. mit Wasser aufzufüllen hat,
- 3) in der Ungenauigkeit der Angabe über den Verdünnungsgrad der Flüssigkeit, welche er nach Ablauf von 2 Tagen auf deren Färbungsgrad untersuchen will. —

Gegen eine zweitägige Beobachtungsfrist, obwohl sie diese Methode bei Apotheken-Revisionen unverwendbar machen müsste, ja, selbst gegen die recht unhandliche grosse Verdünnung, würde Nichts eingewendet werden können, wenn dieselbe dadurch einen Vorzug vor der Prüfungsmethode der Pharm. gewänne.

Um mir darüber Klarheit zu verschaffen, prüfte ich nach Dr. Hager's Methode, indem ich, (unter einer abermaligen Adoption der Vorschrift der Pharmac.) die Flüssigkeit nicht von den Krystallen trennte:<sup>1</sup>

1) Das Gemisch der 1. und 2. Frakt. Sublim. der selbst dargestellten ächten Siam-Benzoësäure (aus Glanzblock): Flüssigkeit und Krystalle waren farblos.

2) Das 3. Frakt. Sublimat derselben: Flüssigkeit farblos, Krystalle braun.

3) Das 4. Frakt. Sublimat derselben: rothbraun.

4) Das 5. - - - - - desgl.

5) Das Gesamtproduct der vorigen: Flüssigkeit und Krystalle farblos.

6) Das Gemisch des 1. und 2. Frakt. Sublimats der oben erwähnten aus anderer Benzoë dargestellten ächten Siam-Benzoësäure: Flüssigkeit farblos, fast auch die Krystalle.

7) Das 3. Frakt. Sublim. derselben rothbraun.

8) Das Gesamtproduct der vorigen Flüssigk. farblos, fast auch die Krystalle.

9) Toluol-Benzoësäure und  $\frac{1}{10}$  Siam-Harz rothbraun.

10) Harn-Benzoësäure und  $\frac{1}{10}$  Siam-Harz rothbraun.

11) Harn- und Toluol-Benzoësäure und  $\frac{1}{3}$  Siam-Harz rothbraun.

---

1) Denn auch hierüber herrschen Zweifel! Die Prüfung der Pharmacopöe geschieht mit den am Boden abgeschiedenen Säure-Krystallen, um nicht nur das in Lösung gegangene, sondern auch den Krystallen anhaftende ätherische Oel zur Wirkung auf das Permanganat gelangen zu lassen.

12) Toluol-Benzoesäure und Siam-Harz zu gleichen Gewichtstheilen sublimirt: Flüssigkeit farblos, fast auch die Krystalle.

Die Resultate differiren in keinem Punkte zu Gunsten der Hager'schen Methode von denen nach der Prüfungsvorschrift der Pharm. gewonnenen (cf. das Verhalten derselben Proben Ph. Ztg. 1882, No. 20, S. 146, Sp. 3 unter C. nach 8 Std.). Diese Hager'sche Methode kann daher wohl ebensowenig wie seine beiden vorher bereits besprochenen Permanganat-Methoden Anspruch darauf machen, die präzise, nach 8 Stunden ausführbare, mit dem 7fach geringeren Flüssigkeitsquantum arbeitende, bequeme Methode der Pharm. zu verdrängen.

Herr Dr. Hager scheint dies ja auch selbst eingestandenermassen empfunden zu haben; denn er veröffentlicht (S. 59, Z. 31) eine ganz neue Prüfungsmethode mit alkalischer Silberlösung.

Ich musste natürlich erwarten, mit dieser Methode bessere, genauere, und sichere Resultate gewinnen zu können, als mit allen Permanganat-Methoden zusammengenommen, und gab (cf. Wortlaut, worin Dr. H. „farblose“ Krystalle fordert):

„0,05 g. der qu. Benzoessäure und 2—3 C.C.<sup>1</sup> Aetznatronlauge von 1,160 spec. Gew. in einen Reagir-Cylinder. Unter sanftem Schütteln entsteht eine blassgelbliche bis gelbe und etwas trübe Lösung, welche unter mässigem Erwärmen etwas dunkler und klar wird. Tritt keine gelbe Färbung auf, ist die Flüssigkeit vielmehr farblos oder nur blassgelblich und auch nicht trübe, so liegen im ersten Falle stark maskirte, im anderen Falle mässig maskirte Benzoëblumen vor. Setzt man nun zur warmen Lösung 3—4 Tropfen<sup>1</sup> Silberlösung<sup>2</sup>, so erfolgt ein dunkel- oder moosgrüner Niederschlag, bei den maskirten aber ein hellgrauer. Wird nun Ammoniak im Ueberschuss (2—3 C.C.)<sup>1</sup> hinzugesetzt und geschüttelt, so erfolgt eine grünliche oder grüne Lösung, bei den maskirten Blumen aber eine nicht oder kaum gefärbte, in Folge herumschwimmender Silberoxyd-Partikel vielleicht etwas graue, doch durchsichtige Flüssigkeit.“

Ich lasse nun die nach dieser Vorschrift erhaltenen Resultate folgen, und überlasse das Urtheil getrost jedem Unparteiischen:

1) Weshalb auch hier die Unbestimmtheit?

2) Was für eine? — Ich bediente mich des Reäq. d. Pharm. g. ed. I. (1:20)

	Na <sup>2</sup> O.	Erwärmt.	Silberlös.	Ammon.
1) Das 5. Fraktions-Sublimat ächter Siam-Benz., (Krystalle fast farblos):	fast klar und farblos	unverändert,	grabraun	schwach grau-bräunlich.
2) Das 4. Fraktions-Sublimat ächter Siam-Benz., (Krystalle fast farblos):	ganz schwach gelblich	desgl.	desgl.	desgl.
3) Das 3. Fraktions-Sublimat ächter Siam-Benz., (Krystalle kaum gefärbt):	ein wenig trüb	klar gelblich	schwach grau-bräunl.	desgl.
4) Das 1. u. 2. Fraktions-Sublimat ächter Siam-Benz., (Krystalle gelbbraunlich):	gelblich, trüb	schwach gelb	dunkelgrau-braun	bei durchfall. Licht grau-bräunlich; bei auffall. Licht sehr schwach grünlicher Schimmer.
5) Gesamt-Product ders. (Krystalle gelbbraunlich):	desgl.	desgl.	desgl.	desgl. aber ohne grünlich. Schimmer.
Genau dasselbe Resultat erhielt ich, als ich dieselben Proben mit der Natronlange der Pharm. g. ed. II., deren spec. Gew. = 1,146, wiederholte, auch bei Unterlage der zweiten oben erwähnten Fraktions-Sorten Benzoesäure aus hellerem Harz.				
6) Toluol-Benzoesäure a):	klar, farblos	klar, farblos	grabraun	schwach grau-bräunlich.
7) - - - b):	trüb, farblos	trüb, farblos	desgl.	desgl.
8) - - - mit 1/10 Siam-Harz:	schwach gelblich	schwach gelblich	schwarz-braun	grabraun.

	Na <sup>2</sup> O.	Erwärm.	Silberlös.	Ammon.
9) Toluol-Benzoesäure mit $\frac{1}{3}$ Siam-Harz:	gelblich, klar	gelblich, jedoch dunkler	braun	b. auffall. Licht schwacher Schimmer ins Grünliche.
10) Harn- und Toluol-Benz. und $\frac{1}{3}$ Siam-Harz:	desgl.	desgl.	schwarzbraun	ebenso.
11) Harn-Benzoesäure und $\frac{1}{10}$ Harz (Siam):	klar, kaum gelblich	kaum gelblich	graubraun	fast farb., kl. St. i. Graubräunl.
12) Toluol-Benzoes. u. Siam-Harz gleiche Theile:	klar röthlich gelb	klar, röthlich	schwarzbraun	grauschwärzl., Stich i. Grünl.
13) Harn-Benzoesäure aus Eisessig gefällt (S. Gehe's Handelsbericht):	farblos klar	farblos klar	graubräunlich	hellgrau-bräunlich.
14) Handelswaare (sog. Acid. benz. e gum. subl.) a):	desgl.	desgl.	graubraun	fast farblos, wenig grau.
15) - - - - - b):	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
16) - - - - - c):	klar, gelblich	dunkler gelblich	graubräunlich	dunkel-grau-bräunlich.
17) - - - - - d):	klar, farblos	klar, farblos	desgl.	wen. graubräunl.
18) - - - - - e):	desgl.	desgl.	desgl.	desgl.
19) - - - - - f):	desgl.	desgl.	desgl.	fast farblos.
20) Toluol-Benzoesäure u. $\frac{1}{10}$ Vanillin:	fast farblos, trüb	fast farblos trüb	graubraun	bräunlich-grau.
21) - - - $\frac{1}{20}$ -	farblos	farblos	desgl.	hell bräunl.-grau.
22) - - - $\frac{1}{30}$ -	desgl.	desgl.	desgl.	fast farblos.
23) - - - $\frac{1}{50}$ -	desgl.	desgl.	desgl.	bräunlich-grau.
24) - - - $\frac{1}{100}$ -	desgl.	desgl.	desgl.	fast farblos.
25) - - - Vanillin zu gleichen Thl.:	schwach gelblich	gelbbraunlich	dunkelbraun	dunkelgrau, mit grünlichem Schimmer (bei auffall. Licht).

Aus vorstehender Zusammenstellung ist wohl deutlich, dass ich weder einen dunkelgrünen noch moosgrünen Niederschlag, noch auch eine einigermaßen als grünlich oder grün anzusprechende Lösung erhalten konnte. Wo ich einen Schimmer von letzterer zu entdecken glaubte, habe ich dies angegeben, nämlich:

1) bei dem Gemisch des 1. und 2. Fraktions-Sublimats ächter Siam-Benzoësäure;

2) bei Toluol-Benzoësäure mit  $\frac{1}{3}$  Siam-Harz sublimirt;

3) bei Harn-Benzoësäure mit  $\frac{1}{3}$  Siam-Harz sublimirt;

4) bei Toluol-Benzoësäure und Siam-Harz zu gleichen Theilen sublimirt;

5) bei Toluol-Benzoësäure mit Vanillin zu gleichen Theilen sublimirt.

Bei dem Gesamtproduct der selbst sublimirten Siam-Benzoësäure dagegen konnte ich bei den zwei mir vorgelegenen Sorten keinen Schimmer einer Grünfärbung entdecken, so wenig, wie bei dem 3., 4. und 5. Fraktionssublimat der ächten Siam-Benzoësäure, deren Farblosigkeit den Anforderungen Herrn Dr. Hager's entsprach.

Das auffallende Zugeständniss, welches Herr Dr. Hager (S. 60, Z. 4 v. u.) der Prüfungsmethode der Pharmacopöe g. ed. II. macht, indem er sagt:

„Die Reaction der Pharmacopöe passt nur zur gelben Benzoësäure,“ steht in einem so schroffen Gegensatze zu dem harten Urtheile: der auf derselben Seite behaupteten gänzlichen Werthlosigkeit dieser Methode, dass man ganz unwillkürlich die Pharm. g. ed. II. abermals aufschlägt, um sich zu überzeugen, dass da zu lesen ist:

„Lamellae vel crystallae sublimatione e Benzoë parata, sublava vel e subflavo fusca.“

Also die Reaction passt trotz aller Behauptungen ihrer gänzlichen Werthlosigkeit! Denn das Gesetzbuch verlangt keine weissen, sondern ächte sublimirte Siam-Harz-Benzoësäure, welche gar nicht weiss aussehen kann.

Mag in dem Wechsel der Anschauungen der medicinischen Wissenschaft, wie dieselbe durch das Resultat der Arbeiten einer Pharmacopöe-Commission zum öffentlichen, maassgebenden Ausdruck gelangt, vielleicht zu anderer Zeit die medicinische Wirkung einer zimmtsäurehaltigen, oder aus Harn, oder aus Ben-

zylchlorid, oder aus Phtalsäure bereiteten, der Wirkung einer aus Harz dargestellten zimmtsäurefreien Benzoësäure — wie sie die Pharm. germ. ed. II. fordert, gleichbedeutend erachtet werden, — wir Apotheker haben darüber weder ein Urtheil, noch dürfen wir uns ein solches jemals anmassen, sondern wir haben das Resultat des heutigen Standes der Wissenschaft, wie es in dem neuen deutschen Codex vorliegt, gesetzlich als unsere Richtschnur zu respectiren, und die Beschaffenheit der in den öffentlichen Apotheken vorrätzig zu haltenden Arzneistoffe danach zu bemessen. Das ist unsere vornehmste Aufgabe; dieselbe schliesst jedoch eine sach- und fachgemässe Kritik ebenso wenig aus, so wenig dieselbe zu blinder Anbetung, sei es auch der gefeiertesten Autorität, zu zwingen vermag.

Darum werde ich jede bessere und präcisere Prüfungsmethode, als die der Pharmacopöe mit Freude begrüessen, denn der alte Satz: „Das Bessere ist des Guten Feind“ hat mich zum eifrigsten Verfechter. Herrn Dr. Hager aber ist es nicht gelungen, eine bessere Methode zu veröffentlichen, ich bestreite ihm daher das Recht, die von der Pharmacopöe recipirte „werthlos“ zu nennen. — Dieselbe hat, wie Alles in der Welt nicht absoluten, sondern nur relativen Werth, d. h. sie leistet von den bis heut bekannten noch immer das Beste.

Sprottau, den 21. October 1882.

---

## Ueber die Fortschritte der Bakterien-Forschung.

Von G. Marpmann, Apotheker in Esens.

(Schluss.)

### VI. Desinfection.

In der Desinfections-Lehre haben sich zur Zeit so controverse Ansichten geltend gemacht, dass dadurch die Bakterien-Wissenschaft bei ihr Fernerstehenden in Misscredit gekommen ist. Es erregte schon grosses Aufsehen, als vor einigen Jahren unter dem Lister-Verband Bakterien gefunden wurden, noch mehr mussten die An-

gaben verwirren, welche in jüngster Zeit über Stärke desinficirender Substanzen gemacht worden sind.

Nach vielen Beobachtungen wirken 2% Carbolsäure-Lösungen antiseptisch, nach neueren Untersuchungen sollen 5 und mehr procentige Lösungen noch nicht ausreichend sein.

Wer die Bakterienfrage nicht genau verfolgt, wird letztere Angabe mit Unglauben aufnehmen, und doch sind beide Angaben richtig. Die Ursache liegt darin, dass man zwei ganz verschiedene Verhältnisse verwechselt und beide mit dem Namen Antisepsis oder Desinfection bezeichnet, und einseitige Versuchsergebnisse auf das Allgemeine überträgt.

Es ist ein grosser Unterschied, eine gährungsfähige Substanz durch Zusatz von antiseptischen Mitteln gegen die Einwanderung der Spaltpilze zu schützen, und in einer gährenden Masse die Spaltpilze wirkungsunfähig zu machen und endlich die Pilze vollständig zu tödten.

Verhältnissmässig kleine Mengen unserer antiseptischen Mittel verhindern das Eindringen kräftiger Bacterienschwärme in eine Nährlösung, drei bis vierfach so starke Dosen sind erforderlich, um einmal in Entwicklung begriffene Bakterien in einen Ruhezustand zu versetzen und die Gährungen zu sistiren, und sehr starke Gifte sind zum wirklichen Tödten der Bakterien nothwendig.

In diesen kurz angedeuteten Verhältnissen liegt der Grund zu den noch so oft auftretenden sich gegenseitig widersprechenden Ansichten.

Ebenso verhält es sich mit den Angaben über desinficirte Luft. — Grosse Mengen von Carbolsäure sind nothwendig, um die Luft eines Zimmers vollständig antiseptisch zu machen, dagegen schützt der starke Carbolgeruch der Luft den gesunden Körper gegen Infection pathogener Bakterien.

Von den verschiedenen Arbeiten der letzten Jahre über desinficirende Mittel sind folgende erwähnenswerth. Die Wirkung von Kali chloricum und Borax auf Spaltpilze hat Kosegarten<sup>1</sup> untersucht.

---

1) Kosegarten, Einfluss des Ka. chloric. und Borax auf niedere pflanzliche Organismen. Inauguraldissertation, Schriften der Universität Kiel. Bd. XXV.

Verschiedene gährungsfähige Flüssigkeiten wurden für sich und mit Zusatz von Ka. chloric. und Borax in lose bedeckten Gefässen stehen lassen, und der mikroskopische Befund in bestimmten Zeiträumen vermerkt.

In Altheedecoct verhinderte ein Zusatz von Kali chloricum die Bacterienentwicklung ebenso wenig als in einer Mischung von Käse und Wasser und in Harn. Wurden die drei Medien mit Borax versetzt, so wurde die Bacterienentwicklung im Käse und einmal im Harn gänzlich verhindert, trat in den anderen Flüssigkeiten nur spärlich und nach relativ langer Zeit auf.

In den Versuchen wurden die Salze im Ueberschuss zugesetzt. Da nach K. Versuchen mit Schimmelpilzen der Borax auch deren Entwicklung hindert, so möchte sich die Anwendung von Borax zu Conservierungszwecken anstatt der Salicylsäure gewiss empfehlen. Leider fehlen in obiger Arbeit die quantitativen Angaben.

Eine umfassende Untersuchung über die Wirkung aromatischer Fäulnisproducte hat Wernich im Virchow'schen Archiv. Bd. 8. Heft 1 niedergelegt. Diese Arbeit ist um so werthvoller, als hier zum erstenmale ein Unterschied zwischen der verschiedenen Wirkung antiseptischer Mittel gemacht wird.

In ihrer Wirkung auf Spaltpilze sind geprüft:

1. Thymol, 2. Hydrozimsäure, 3. Phenyllessigsäure, 4. Indol,
5. Scatol, 6. Kresol, 7. Phenol.

Die Wirkung selbst wurde in folgende Theile zergliedert.

- 1) Fäulnisshindernde Wirkung.
- 2) Aseptische Wirkung.
- 3) Antiseptische Wirkung.
- 4) Antifermentative Wirkung.

Die Resultate sind kurz folgende:

- 1) Thymol 0,5 : 1000 hindert die Fleischfäulnis.
- 2) - in derselben Lösung schützt vor den Folgen einer Infection.
- 3) - 0,8 : 1000 macht Bacterien haltende Fleischwassermischungen zur Infection untauglich.
- 4) - 0,5 : 1000 wirkt antifermentativ, d. h. Alkoholgährung wird in Traubenzuckerlösung verhindert.



## Hydrozimmtsäure.

1 (Die Ziffern beziehen sich auf die analogen Wirkungen des Thymols).

- 1,0 pro Mille.  
 2 = 0,6 - -  
 3 = 0,85 - - nach 24 Stunden.  
 4 = 0,5 -

## Phenyllessigsäure.

- 1 = 2,5 pro Mille.  
 2 = 1,2—1,6 -  
 3 = nicht  
 4 = 2,5 pro -

## Indol.

- 1 = 1,0 pro Mille.  
 2 = 0,3—0,6 -  
 3 = 0,9 pro - nach 24 Stunden.  
 4 = 0,5 - - unvollkommen.

## Scatol.

- 1 = 0,5 pro Mille.  
 2 = 0,3—0,4 -  
 3 = 0,5 pro - nach 24 Stunden.  
 4 = 0,3 - - unvollkommen.

## Kresol.

- 1 = 2,0 pro Mille.  
 2 = 0,4—0,8 -  
 3 = 0,5 pro - nach 24 Stunden.  
 4 = 1,0 - -

## Phenol.

- 1 = 5,0 pro Mille.  
 2 = 5,0 - -  
 3 = 20,0 - -  
 4 = 5,0 - -

Nach diesen Thatsachen gehört das Phenol zu den schwächsten Bacteriengiften, während Thymol in jeder Beziehung oben ansteht. Wenn man nebenbei die giftige Wirkung des ersteren auf den menschlichen Körper erwägt, so ist es wunderbar, dass von diesem Mittel noch so vielfache Anwendung gemacht wird, und dass man nicht längst nur allein das Thymol als Antisepticum benutzt. Daneben zeigen mit Phenol sterilisirte Fäulnispro-

ducte die Eigenthümlichkeit, dass die antiseptische Kraft mit der Zeit nachlässt, dieses Nachlassen tritt schon vom vierten Tage ab ein.

Die antiseptische Wirkung des Thymols tritt sofort ein, und ist von relativ langer Dauer. W. prüfte die antiseptische Kraft der betreffenden Gifte dadurch, dass er zu Fleischwasser mit stark beweglichen Bacterien eine bestimmte Menge des Antisepticums mischte und sofort oder nach 12—24 Stunden einen Tropfen dieser Mischung in bacterienfreie Nährlösung brachte. Reichte die Menge des Mittels hin, die Bacterien entwicklungsunfähig zu machen, dann trat in der Nährlösung selbst nach längerer Zeit keine Gährung — Trübung — ein.

Diese Methode ist für unsere practischen Zwecke ausreichend und — auch allein maassgebend, ebenso wie folgende, welche man zur Untersuchung pathogener Bacterien anwendet. Um eine bacterienführende Substanz auf Virulenz zu prüfen, imprägnirt man reine Seidenfäden mit derselben, trocknet solche und zieht ein Stück des Fadens durch die Haut des Versuchsthieres.

Man kann die Fäden mit antiseptischen Mitteln behandeln und auf dieselbe Weise prüfen. Die Seidenfäden haben vor der früher allein benutzten Injectionsmethode viele Vortheile. Wie gesagt, sind diese Methoden für die Praxis vollständig ausreichend, anders verhält es sich aber, wenn die Frage entschieden werden soll, ob die Bacterien durch die Einwirkung der Antiseptica wirklich getödtet — oder nur vorübergehend eingeschläfert sind.

-Die meisten Bacterienforscher sind der Ansicht, dass unsere gewöhnlichen Desinfectionsmethoden nicht ausreichen, um die Bacterien vollständig zu tödten, sondern dass nur eine vorübergehende Entwicklungsunfähigkeit bewirkt wird.

Um das Leben organischer Zellen zu prüfen und zu constatiren, giebt es zur Zeit meines Wissens nur zwei Methoden.

Entweder sind die Zellen oder Zellorganismen beweglich, und die Bewegung hört mit dem Tode auf — oder dieselben sind immer unbeweglich.

Im ersteren Falle ist der mikroskopische Nachweis leicht zu führen, wenn es sich nur um Bewegung handelt. Sind die Organismen aber, wie wir bei den Bacterien annehmen, nicht abgestorben, sondern nur vorübergehend unbeweglich, dann müssen wir eine der Reactionen anwenden, um Leben nachzuweisen.

Wie oben unter Physiologie der Bacterien erwähnt, verdanken wir Engelmann die Entdeckung, dass bewegliche Bacterien sich nur bei Gegenwart von Sauerstoffgas bewegen, während sie bei Sauerstoffmangel unbeweglich bleiben. In dessen neuester Arbeit<sup>1</sup> über dasselbe Thema werden die ersten Ergebnisse durch weitere Beweise gestützt.

Diese Engelmann'sche Methode kann man umgekehrt als Reagens auf lebende Bacterien benutzen. Die Reaction ist im Princip sehr einfach; man setzt zu einer putriden Flüssigkeit, deren Bacterien in kräftiger Bewegung sind, bestimmte Mengen des Antisepticums. Nach bestimmt langer Einwirkung bringt man einen Tropfen der Flüssigkeit — mit Wasser verdünnt — mit grünen Pflanzenzellen, Algen, auf den Objectträger und prüft bei circa  $600 \times V.$ , ob sich Bacterien in der Nähe der grünen Zellen anhäufen, und ob dieselben bei starker Beleuchtung noch Eigenbewegung haben.

Die Reaction hat insofern ihre Grenzen, als durch die angewandten Antiseptica das Pflanzenleben gestört wird, und damit die Sauerstoffentwicklung des Chlorophylls aufhört. Verdünnt man aber die Probe entsprechend mit Wasser, dann treten die Bacterien nur vereinzelt im Gesichtsfelde auf und es hält schwer, eine sichere Entscheidung zu treffen. Mit verdünnten Antiseptics, welche das Plasmaleben der Algen nicht angreifen, erhält man sehr sichere Reactionen.

Die zweite Reaction ist die Loew-Bokorny'sche<sup>2</sup> Prüfung auf lebendes Protoplasma. Diese Forscher fanden bekanntlich, dass das lebende pflanzliche Protoplasma im Stande ist, aus alkalischen Lösungen von Platin, Quecksilber, Gold und Silber die Metalle niederzuschlagen, während das todte Protoplasma dieses nicht vermag.

In einer Lösung von 1,0 Silbernitrat zu 100000,0 Wasser, welches mit Kalkhydrat schwach alkalisch gemacht ist, färbt sich das lebende Plasma nach circa 6—8 Stunden schwarz.

Letzte Methode habe ich vielfach bei meinen Desinfectionsversuchen anzuwenden versucht, habe aber noch keine sicheren Ergebnisse mit derselben erhalten. Dagegen hat sich die erste

---

1) Engelmann, Zur Biologie der Schizomyceeten. Bot. Ztg. 82. No. 20.

2) Pflüger's Archiv XXV.

Methode gut bewährt und ich gestatte mir im Folgenden verschiedene Versuchsreihen mitzuthemen, bei denen die Lebensfähigkeit der Bacterien, nach verschieden langer Einwirkung des antiseptischen Mittels, mit Hilfe lebender Algenzellen geprüft wurde. Die Versuche wurden alle auf folgende Weise angestellt.

Zu 10 C.C. faulem Fleischwasser mit reichlichen beweglichen Bacterien wurden 10 C.C. der zu prüfenden Lösung von bestimmtem Gehalt gemischt; es war demnach die geprüfte Stärke des Desinfectionsmittels halb so stark als die ursprüngliche Lösung.

Dann wurden in einen ausgeschliffenen Objectträger einige Zellfäden, Spirogyra, Closteriumarten gebracht, ein Tropfen der Probe zugemischt und bei  $600 \times V.$  untersucht. Eine zweite mikroskopische Probe wurde nach Verlauf einer resp. zwei Stunden und eine dritte nach 12 — 24 Stunden vorgenommen.

War die desinficirende Lösung so stark, dass dadurch eine Tödtung der Algen, Contraction des Plasmas eintrat, so wurden die Algen in mehr Wasser vertheilt und eine geringe Menge der Probe zugemischt; bei allen Versuchen wurde genau untersucht, ob auch in der Algenflüssigkeit Bacterien enthalten waren, und nur ganz bacterienfreie Algenproben als Reagens angewandt.

Die Temperatur war immer gewöhnliche Zimmerwärme.

#### Erste Versuchsreihe mit Salzsäure.

1) 10 % HCl. Nachdem die Säure 2 Stunden mit den Bacterien in Berührung gewesen, ist keine Eigenbewegung der letzteren mehr wahr zu nehmen. Das Präparat zeigte auch nach 15 Stunden keine Veränderungen. Die vorhandenen Bacterien lagen ganz still neben den grünen Algenzellen, die Form war nicht verändert. Auch das Chlorophyll hatte sich noch nicht zersetzt, die von Pringsheim beschriebenen braunen Ausscheidungen waren noch nicht zu sehen.

2) 5 % HCl. Nach 15stündiger Einwirkung wurde ein Präparat gemacht. Unter den Algen waren verschiedene Cosmarium- und Clo-

Fig. 1.



Syndra biceps, Cosmarium  
und Bacterium termo.

sterium-Arten, und bei diesen Zellen sammelten sich einzelne Bacterien mit entschiedener Eigenbewegung.

3) 2 % HCl. Verhielt sich unter denselben Bedingungen des

Fig. 2.



*Gyrosigma acuminata* und  
*Bacterium termo*.

Versuchs wie vorige Nr. dieser ähnlich. Es traten sofort Stäbchen mit schwärmender Bewegung in der Nähe der grünen Zellen auf. Die Bewegung wurde bei stärkerer Beleuchtung entsprechend stärker, die beschriebenen Kreise wurden grösser.

4) 1 % HCl. In verschiedenen nach verschieden langen Intervallen angefertigten Präparaten konnten immer zahlreiche stark schwärmende Stäbchen gesehen werden.

5) 0,5 % HCl. Verhielt sich in jeder Beziehung der vorhergehenden Nr. gleich.

Vergleichen wir diese Resultate mit anderen bekannten Ergebnissen, so lässt sich die Einwirkung der Salzsäure auf bewegliche Fäulnis-Bakterien des Fleischwassers in folgenden Sätzen präzisiren: Eine wässrige Lösung von 2 % HCl tötet die Bacterien noch nicht, dagegen werden dieselben entwicklungsunfähig gemacht — nach früheren Versuchen —, die Gährung wird auf längere Zeit sistirt. Auch 5 % HCl tötet nicht alle Bacterien, durch 10 % HCl werden diese aber sicher getötet, indem ihre Eigenbewegung in Gegenwart von freiem Sauerstoffgas selbst nach längerer Einwirkung des Gases nicht wiederkehrt, die äussere Form bleibt in dieser Lösung noch erhalten. Lösungen von 0,5 und 1 % HCl haben auf diese Bacterien gar keinen Einfluss.

#### Zweite Versuchsreihe mit Kochsalzlösungen.

1) 10 % NaCl. Nach 48stündiger Einwirkung lagen die meisten Bacterien in der Nähe grüner Algenzellen still, bei zwei Stäbchen konnte aber noch schwaches Schwärmen beobachtet werden.

2) 5 % NaCl. Die Ergebnisse wichen von dem ersten Versuch wenig ab, auch hier konnten einige schwach kreisende Stäbchen gesehen werden.

Danach sind schwache Kochsalzlösungen bis 10 % von schwächendem Einfluss auf Bakterien, diese werden jedoch nicht getötet. Concentrirte Lösungen tödten die Bakterien — wie bekannt —, deshalb wurden auch keine weiteren Versuche angestellt.

#### Dritte Versuchsreihe mit Bleiwasser.

In jüngster Zeit ist die Behauptung ausgesprochen, dass die günstige Einwirkung des Bleiwassers bei Wundbehandlungen wesentlich auf einer antiseptischen Wirkung desselben beruhe. Aus diesem Grunde ist dasselbe in diese Versuche aufgenommen. Die drei Versuche sind mit officinellem Bleiwasser, mit Goulardiwasser und mit Bleiwasser von doppelter Stärke angestellt.

#### Versuche mit Aqua Goulardi.

In Fleischwasser hatten sich neben *Bacterium Termo* lange Fäden von *Bacillus crythrosporus* entwickelt. Letzter Spaltpilz ist sehr empfindlich und stirbt schon durch Zusatz einer sehr verdünnten Fuchsin-Lösung. Gleiche Volumina Fleischwasser und Goulardi-Wasser gemischt, zeigten folgendes Verhalten:

*Bacillus crythrosp.* stellte sofort seine Bewegung ein und bekam dieselbe auch in der Nähe grüner Algenzellen nicht wieder, auch nach 24 Stunden war derselbe noch unbeweglich.

*Bacterium Termo* behielt in der Nähe der grünen Zellen am

ersten Tage noch schwache Eigenbewegung. Nach vier Tagen waren in der Probemischung massenhaft Sprosspilze aufgetreten, am Boden der Flüssigkeit befanden sich dagegen noch dieselben Spaltpilze wie anfangs. Jetzt konnte auch bei *Bacillus crythrosp.* eine langsame Eigenbewegung beobachtet werden, wenn derselbe sich in der Nähe grüner Zellen befand, ohne Einbringung grüner Zellen lagen alle Fäden bewegungslos. *Bacterium Termo* schwärmte sehr schön.

Danach gehört das Goulard'sche Wasser nicht zu den Bakterien „tödtenden Mitteln“, es wirkt im Anfange verzögernd auf den

Fig. 3.



*Bacillus crythrosporus* und  
*Bacterium termo* in Fleischwasser.

Lebensprocess derselben ein, lähmt diese, und kann wohl bei fortwährender frischer Anwendung, wie solche in der Praxis vorgenommen wird, die Entwicklung der Bacterien verhindern und Wunden rein halten. Wir können das Mittel also doch, trotzdem es die Bacterien, wie gesagt, nicht tödtet, zu den besten antiseptischen Mitteln zählen, namentlich aus dem Grunde, weil keine Intoxications-Erscheinungen durch die ausgedehnteste Anwendung zu fürchten sind.

#### Versuche mit Bleiwasser.

Zu stark beweglichen Bacterien wurde während der Beobachtung ein Tropfen Bleiwasser gebracht, die Bewegung der Bacillen wurde langsamer, hörte jedoch nicht sogleich ganz auf, erst nach Verlauf einer Stunde konnte keine Bewegung mehr wahrgenommen werden. Die Bacterien schwärmten in diesen Präparat den ganzen Tag.

Ein Volumen Fleischwasser mit gleichem Volumen Bleiwasser gemischt, wurde 12 Stunden stehen lassen. Wurde dann eine Probe zu grünen Algenzellen gebracht, so konnte sofort die spezifische Eigenbewegung der vorhandenen Bacillen und Bacterien wahrgenommen werden.

Hiernach hat also das Bleiwasser eine schwächere Wirkung als Goulard's Wasser in derselben Verdünnung.

#### Versuche mit doppeltem Bleiwasser.

Ein Volumen Fleischwasser wurde mit drei Volumen Bleiwasser von doppelter Stärke vermischt. Schon sofort liess sich wahrnehmen, dass die Bewegung der Bacterien nachliess. Wurde zu einem Präparat während der Beobachtung ein Tropfen dieses concentrirten Bleiwassers vom Rande des Deckgläschens aus zutreten gelassen, so starb die Bewegung mit dem Weitereindringen des Bleiwassers. Nach Verlauf von 10 Minuten konnte im ganzen Präparat keine bewegliche Bacterie mehr gefunden werden.

Nach 12 Stunden wurde die Mischung mit Hülfe grüner Pflanzenzellen geprüft. Die Stäbchen des Bacterium Termo lagen ruhig neben den grünen Zellen und auch am folgenden Tage zeigte sich dasselbe Verhalten. Erst nach 3 Tagen fanden sich einige Stäbchen mit schwacher Eigenbewegung.

Es dürfte sich nach diesen vorläufigen Versuchen das Goulard's Wasser wohl als Antisepticum empfehlen, doch wäre dem-

selben ein Bleiwasser von circa der doppelten Stärke des officinellen Bleiwassers vorzuziehen. Ich mache jedoch ausdrücklich darauf aufmerksam, dass sich diese Versuche nur auf Fäulnisbakterien beziehen, und dass sich möglicherweise die Micrococcen, welche den Eiterungsprocess begleiten gegen die hier versuchten antiseptischen Mittel ganz anders verhalten.

Versuche mit Unguentum hydrargeri cinereum Pharm. Germ.

5,0 graue Quecksilbersalbe wurden in einer Kochflasche mit 20,0 g. destillirtem Wasser übergossen, erwärmt und die Mischung bis zum Erkalten geschüttelt, dann wurden derselben 25,0 Fleischwasser zugesetzt. Ein sofort angefertigtes Präparat liess keine Bewegung der Bakterien erkennen, doch zeigte sich dieselbe sofort, als ein Algenfaden unter das Deckglas gebracht wurde.

Die Stäbchenzellen des Bacterium Termo bewegten sich in der Nähe der grünen Zellen sehr stark. Die auch in diesem Präparat enthaltenen Fäden des Bacillus crythosporus lagen dagegen still.

Die Versuchsflüssigkeit wurde vier Tage lang, täglich einige Male in frischen Algenpräparaten geprüft. Je längere Zeit die Mischung gestanden hatte, desto weniger Bewegung konnte an Bacterium Termo wahrgenommen werden. Endlich am vierten Tage waren auch diese Zellen nicht mehr in Bewegung zu bringen. Wir haben demnach in der grauen Quecksilbersalbe ein Bakterien tödtendes Mittel vor uns, welches in wässriger Emulsion absolut tödtend auf Bacterium Termo und Bacillus crythosporus einwirkt. In höherem Maasse wird diese Wirkung eintreten, wenn die Salbe von der Haut absorbirt worden ist, und die Absorptionsproducte mit Bakterien in Berührung treten, welche unter der Haut vegetiren — vielleicht bei Geschwülsten oder Entzündungen?!

Versuche mit Jod.

Zu dieser letzten Versuchsreihe wurde die officinelle Jodtinctur in verschiedener Concentration benutzt, und zwar in 1, 2 und 5 % Lösung zu faulem Fleischwasser.

1) 100 C.C. Fleischwasser wurden mit 1 C.C. Tinct.-Jodi gemischt.

Im Fleischwasser befanden sich Bacterium Termo und Bacillus crythosporus. Eine sofort angefertigte mikroskopische Probe zeigte die Bakterien in starker Bewegung, während die Bacillus-Fäden



nur noch schwache Krümmungen ausführten. Beim Zusatz grüner Algenzellen schwärmten die Bakterien sehr stark, und zeigten diese Bewegung auch am zweiten und dritten Tage — in neuen Präparaten — in ganz derselben Weise. *Bacillus* war nicht wieder zum Leben zu bringen. Demnach hat eine 1procentige Jodtinctur-Lösung auf *Bacterium Termo* gar keinen Einfluss, wirkt dagegen auf *Bacillus crythrosporus* dauernd tödtend.

Im folgendem Versuch wurden 100 C. C. Fleischwasser mit der doppelten Menge Jodtinctur als im vorigen Versuche gemischt. Auch hier fanden ziemlich dieselben Erscheinungen statt, wie mit der 1 % Lösung.

*Bacillus*-Fäden wurden nach einigen Minuten bewegungslos und waren mit Hülfe grüner Zellen nicht wieder in Bewegung zu bringen.

Die Stäbchen des *Bacterium Termo* bewegten sich eine Zeit lang neben den grünen Zellen, doch hörte die Bewegung nach circa 10 Minuten auf. Am 2.—4. Tage waren nur schwache Eigenbewegungen zu erzielen. Es kommt also einer 2procentigen Lösung von Jodtinctur schon eine hemmende Wirkung auf den Lebensprocess des *Bacterium Termo* zu.

Versuche mit einer 5procentigen Lösung von Jodtinctur gaben folgende Resultate:

Die *Bacillus*-Fäden stellten sofort die Bewegung ein und waren nach 5 Tagen, selbst mit Hülfe grüner Zellen, nicht ins Leben zurückzurufen.

Die *Bacterium*-Stäbchen schwärmten anfangs noch etwas in der Nähe des Algenfadens umher, doch hörte die Bewegung sehr bald auf. An den folgenden Tagen, bis zum fünften Tage hin, lagen die meisten Stäbchen still, einzelne zeigten jedoch immer noch eine schwache Eigenbewegung, doch waren diese so wenig an Zahl, dass eine bewegliche Zelle erst nach sehr langem Suchen zu finden war.

Es verhält sich demnach die Jodtinctur in Lösungen von 2 bis 5 % hemmend auf den Entwicklungsprocess der Bakterien, speciell des *Bacterium Termo*. Und es ist daher wohl der Schluss erlaubt, dass concentrirte Jodtinctur zu den Bakterien tödtenden Mitteln gehört, und dass die Wirkung einer Jodpinselung auf Geschwülste und fluctuirende Eiteransammlungen wahrscheinlich durch diese Bakterien tödtende Kraft hervorgebracht wird. Darnach herrscht

zwischen Einreibungen mit Quecksilbersalbe und Pinselungen mit Jodtinctur ein gewisser Zusammenhang.

Vorliegende Versuche wurden eigentlich nur in der Absicht angestellt, eine neue Methode theoretisch auf ihre Brauchbarkeit zu prüfen, und durch Mittheilung der Resultate zu weiteren Versuchen anzuregen. Die Resultate zeigen aber auch, dass die Wirkung der desinficirenden Mittel eine verschiedene ist auf verschiedene Formen resp. Species der Bacterien.

Es wird sich namentlich verlohnen, ähnliche Versuche mit pathogenen Bacterien anzustellen, vielleicht gelingt es auf diese Weise für specifische pathogene Arten auch specifische tödtende Desinfections-Mittel zu finden, welche, wie Chinin auf den *Bacillus malariae*, auf andere Formen einwirken. Es ist auch wahrscheinlich, dass viele Specifica schon längst von den Empirikern angewandt sind, und dass man dieselben nicht etwa in neuen Arzneimitteln suchen soll, denn die Erfahrung lehrt ja täglich, dass diese neuen Mittel immer im Anfang vergöttert, und infolge der hohen Erwartungen sehr bald wieder verlassen werden.

Die Resultate der Versuche mit Bleiwasser, Jodtinctur und Quecksilbersalbe ergeben den Werth dieser drei Mittel als Antiseptica. Es verdient namentlich das Bleiwasser hervorgehoben zu werden, da dieses Mittel bei äusserlicher Anwendung wohl selten Intoxicationen hervorbringen wird, was von den anderen gebräuchlichen Wundwässern nicht zu behaupten ist.

Durch die Anwendung der Carbolsäure zum Lister-Verband, wurde das Bleiwasser fast ganz aus dem Arzneischatze verdrängt. Der Lister-Verband bezeichnet eine ganz neue Epoche in der Chirurgie und der Ruhm ist auch auf die Carbolsäure mit übertragen. Ja es giebt Viele, die den Lister-Verband mit Carbolsäure-Anwendung für identisch halten, und doch hat dieser Verband mit der Carbolsäure nicht viel zu thun, im Gegentheil ist diese ein übler Begleiter desselben, und daher von vielen Operateuren mit Erfolg durch andere antiseptische Mittel ersetzt worden.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die Carbolsäure in vielen Fällen durch Bleiwasser ersetzt werden kann, dass dieses selbst im Lister-Verband in entsprechender Stärke und in Verbindung mit Lister-Reinlichkeit mit Erfolg anzuwenden ist.

Unsere alten Empiriker haben entschieden viele rationelle Mittel angewandt, und möchlicherweise verbirgt der Bombast der alten

Materia medica noch manches Specificum, welches nur durch die früher zeitgemässe Beigabe in Misscredit gekommen ist.

Mit Hülfe der Algen-Methode ist es nicht schwer, derartige Mittel in ihrer Einwirkung auf bewegliche Bakterien zu prüfen. Unbewegliche Formen müssen allerdings auf andere Weise untersucht werden. Ich habe noch grosse Hoffnung auf die Silberreaction, obgleich ich bis jetzt damit keinen Erfolg gehabt habe, mögen diese Zeilen eine Anregung zu entsprechenden weiteren Versuchen sein!

Nachstehendes Literatur-Verzeichniss enthält ziemlich vollständig die Arbeiten aus 1880 und 1881. Arbeiten über Infectionen etc., ohne Rücksicht auf Bakterien, sind in dieses Verzeichniss nicht aufgenommen.

#### Verzeichniss der Literatur über Bakterien.

1. Albrecht, Zur Entwicklung d. Spirochaete Obermeyer. Archiv für klin. Med. 19. 1.
2. — Eine einfache Methode zur mikrosk. Untersuchung des Blutes auf Spirillen. — Med. chir. Rundschau. XIX. S. 508.
3. Angelaus, Zur Aetiologie von Molluscum contagiosum. — Abth. für med. Wiss. 1881. 3.
4. Batalin, Rosafarbene Bakterien der Weizen- und Maiskörner. — Sitz. Ber. der Bot. Sect. der Petersb. Nat.-Gesel. 1880. d. 18. Decemb.
5. Baumgarten, Ueber Bakterien. — Schriften der phys. ökon. Gesellsch. zu Königsberg. XX. 1. Abth. S. 35.
6. Bergonzoni, Nuovi studi sui bacteri — Annuario della soc. dei nat. in Modena. XIII. S. 1—161.
7. — Sopra uno nuovo bacterio colorato. Dasselbst. XIV. II. 3. 149.
8. Bechamp, Du rôle et de l'origine des certains microzymas. Compt. rend. d. l'Acad. de Fr. Tom. 42. S. 1344.
9. Billings, On bacteria and spontan generation. Bull. of the phil. soc. of Washington. Vol. II.
10. Binz, Ueber den Einfluss innerer Arzneimittel auf die Septicaemie u. andere Infectionskrankheiten. Wien. med. Pr. 1881. No. 38.
11. Baretzky, Die Stärke umbildenden Fermente. Leipzig 1881.
12. Boehlendorff, Beitrag z. Biologie einiger Schizomyceeten. Dorpater Dissertation. 1880.
13. Boillat, Beiträge z. Lehre v. d. antisept. etc. etc. Journ. f. pract. Chem. 1882. No. 7.
14. Bouley, De la vaccination charboneuse. Compt. rend. T. 42. S. 1383 et Tom. 43. S. 190.
15. Birch-Hirschfeld, Ueber den gegenwärtigen Stand der Bakterienfrage. Jahrg. Ber. d. Ges. für Nat. u. Heilkunde. Dresd. 1880—81.

16. Bollinger, Ueber Pilzkrankheiten niederer und höherer Thiere. Vortrag ges. im Aerztl. Verein. München 1880 d. 18. Febr.
17. Buchner, Ueber die Experiment. Erzeugung des Milzbrandcontagiums. S. d. Acad. d. Wiss. zu München. 1882. Heft 2.
18. — Ueb. Entstehung d. Milzbrandes durch Einathmung. Sitzungsab. d. Königl. bayr. Acad. d. Wiss. 1880. Heft 3.
19. Brieger, Bezieh. d. Fäulnisproducte z. Krankheiten. Ztschr. f. klin. Med. 81. III.
20. Brautlecht, Pathogene *Bakterien* des Trinkwassers. Virchow's Archiv. Bd. 84.
21. Brefeld, Ueber Schimmelpilze. Heft IV. 1881.
22. Burdon, Sanderion, Dugun, Greenfield et Bauham. Untersuchungen über den Milzbrand. Journal of the Royal Agric. Soc. 1880. No. 31.
23. Carl, Herzog v. Bayern, Beim Menschen vorkommende Bacillen. Abth. f. med. Wiss. 1881. 1.
24. Chauveau, Wesen der Infectionskrankheiten. Compt. rend. d. congr. internat. pér. Amsterdam. 1880.
25. Chamberland et Roux, De la nonexistence du microzyma cretae. Compt. rend. de l'acad. d. Fr. Tom 42. S. 1165 und 1347.
26. Cohn, Ueber leuchtendes Fleisch. Schles. Jahr.-Bericht. 78 — 79.
27. — Ueber die niederen Pilze in ihren Beziehungen zu Infectionskrankheiten. Schles. Jahr.-Bericht. 1879. S. 139.
28. Cohn u. Mendelsohn, Ueber den Einfluss des electrischen Stromes auf die Vermehrung der *Bakterien*. Beitr. z. Biolog. d. Pf. III. 1.
29. Corazza, Sul valore dell'acido borico nella chirurgia antisettica. — Gaz. med. ital. 81. August.
30. Cumingham, On the development of certain. microsc. org. Quart. Journ. of micr. sc. London 81. vol. XXI.
31. Croix, d. l., Ueber das Verhalten der *Bakterien* des Fleischwassers gegen einige Antiseptica. Dorpater Dissertation. 1880.
32. Czarda, Ein antiseptisches Tympanum art. Prag 1881.
33. Cuboni e Marchiafana, Nuovi studj sulla natura della malaria. Roma 1881.
34. Detmer, Ueber Fermente der Pflanzen. Sitzungsbericht der Jen. Ges. für Med. u. Naturw. 1881. 28. Januar.
35. Detmers, Remarks on a pathogenic Schizophyte. Ann. chd. Magazin of Nat. Hist. V. Vol. 7.
36. Duchaux, Sur les ferments des matières albuminoides. Compt. rend. 1880. Tom. 91.
37. Duplessis, Milzbrandimpfung mit der Pasteur'schen Culturlymphe. Journal d'agricult. pratique. Bd. II. S. 32.
38. Engelmann, Sauerstoffausscheidung. Bot. Zeit. 1881. No. 28.
39. — Zur Biologie der Schizomyceeten. Bot. Zeit. 1881. No. 20.
40. Frisch, Einfluss niederer Temperatur auf die Lebensdauer der *Bakterien*. Centrbl. f. med. Wiss. 1880. S. 473.
41. — Dasselbe Thema in Strickers med. Jahrb. 1879. S. 498.

42. Frisch, Ueber das Verhalten der Milzbrandbacillen gegen niedere Temperatur. Stricker's med. Jahrb. 1879. S. 513.
43. Fritz, Ueber Spaltpilzgährungen. Berichte d. deut. chem. Ges. 1880. No. 12. S. 1309.
44. Forster, Miasmatische Verbreitung d. Diphtherie. Wien, med. Wochsch. 1881. No. 24.
45. Friedlaender, Bacillus des Abdominaltyphus. Sitzung d. Ver. f. innere Mediz, Berlin 1881. d. 17. Novemb.
46. Gayon, Sur une matière eter. produit par une Bactérie. — Bull. d. l. Soc. bot. d. Fr. 1882. C. r. d. séanc. No. 6.
47. Gautier et Etard, Commun. prélim. sur les bases d'origine putrefactive. Bull. d. l. soc. chim. de Paris.
48. Gautier, Micrococcen bei Meningitis. Gaz. med. d. Paris 81. XXXVII. 7.
49. Giard, Ueber Bacterium rubescens. Actes du Congress internat. de botan. Leide 1879.
50. Gordon, The mieu fever epidemic in Aberdeen. The Lancet. 1881. No. 23.
51. Gaffky, Experiment. erz. Septicaemie. Mith. d. d. G. Amts. 1881.
52. Gravit, Die Theorie der prophylactischen Impfung. X. Congr. der deutsch. Ges. für Chirurgie. Berlin 1881.
53. Greenfield, On Bacillus anthracis. Proceed. of the Royal Soc. of London 1879—80.
54. Hansen, The bacillus of Leprosy. Quat. Journ. of Microsc. Scienc. 1880. Januar.
55. Hamlet, On the action of compounds inimical to bacterial life. Journ. of the Chem. Soc. London 1881. Vol. 39.
56. Houzé de l'Aulnoit, Sur le traitement de foyers purulents par l'eau salée. — Gaz. med. de Paris 36. 1878.
57. Hatton, On the action of Bacteria of gases. Journal of the chim. Soc. 1881. London. No. 39.
58. — On the action of Bacteria on various gases. Chemical News by Crookes. London 1881. No. 43.
59. Hofmann, Ueber Desinfections-Maassregeln. VIII. Bericht d. deutsch. Ver. f. öffentl. Gesundheitspflege.
60. Kern, Milchferment des Kaukasus. Bot. Zeit. 1882. No. 16.
61. Jaksch, Entwicklungsbedingungen des Microc. Ureac. Pasteur. Med. chir. Rundschau. XXI.
62. — Dasselbe Thema. Med. Centr.-Blatt. Bd. 18. S. 180.
63. Johannsen, Zur Bacterienfrage. Pharm. Ztg. f. Russland. 1880.
64. Klebs, Bacillus des Abdominaltyphus. Archiv f. exp. Pathol. XIII. S. 381.
65. Kelly, Typhoid durch inficirte Milch. Med. times and gaz. 1880. 11. und 18. Decemb.
66. Koch, A., (Wien), Ueber Milzbrand und Milzbrandimpfung. 54. Vers. deutsch. Naturf. u. Aerzte. Salzburg 1881.
67. Koch, A., (Berlin), Milzbrandversuche. Mittheilungen des kaiserl. Ges.-Amts. Berlin 1881.

68. Koch, A., (Berlin), Zur Untersuchung von pathogenen Organismen, ebendasselbst.
69. — — Zur Aetiologie des Milzbrandes, ebendasselbst.
70. — — Desinfection, ebendasselbst.
71. — u. Wolffhögcl, Desinfection mit heisser Luft. —
72. Kocher, Bereitung von antis. Katgut. Centrbl. f. Chir. 1881. 23.
73. Köhler, Der Heupilz in seinem Verhalten nach mehrfachen Umzüchtungen. Göttingen 1881.
74. Krasau, Entwicklung und Ursprung der niedersten Organismen. Verh. d. bot. Ges. in Wien. XXX. Bd.
75. Kosegarten, Einfluss d. Kali chlor. und Borax auf niedere pflanzl. Organismen. — Schriften der Univers. Kiel. Bd. XXV.
76. Kühn, Beitrag zur Biologie der Bacterien. Dorpat 1879.
77. Lister, Eucalyptus globulus as an antiseptic. Lancet. 81. No. 21.
78. Lutz, Eine Milzbrandepidemie bei Menschen. Aerzt. Jnt.-Bl. 81. 21.
79. Laverau, Intermittens parasiten. Progr. méd. 11. Jan. 1881.
80. — Nature parasitaire. Paris 1881.
81. Lewis, Les microphytes du Sang. Paris 1880. avec 30 Fig.
82. Leube, Ueber das Vorkommen der Bacterien im lebenden Organismus. Ztschr. f. klin. med. III. 2.
83. Limmer, Uebertragung der Diphtherie durch Hühner. Aerzt. Jnt.-Bl. 1881. No. 31.
84. Litten, Mycose der Nieren. Versammlung d. Naturf. u. A. in Salzburg. 1881.
85. — Septicaemie. Danziger Naturf.-Vers. 1881.
86. Lichtheim, Die antiseptische Wirkung der Phenole. Bresl. Aerzt. Zeitschr. 1881. No. 1.
87. Löw, Das Verhalten der Chinasäure zu den Spaltpilzen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIV. No. 4.
88. Meissen, Zur Aetiologie der Lepra. Virchow's Archiv. 84. 3.
89. Mika, Beitrag zur Kenntniss der in den Thermen des Herculesbades vorkommenden Vegetationen. Maggar noevényt. Lapok IV. S. 85.
90. Miflet, Ueber die in der Luft suspendirten Bacterien. Beitr. z. Biol. d. Pfl. III. 1.
91. Magnin, The Bacteria, New-York transl. by Sternberg. 1881.
92. Meyer, H., Verhalten des Milchsäureferments gegen Antiseptica. Dorpat. Dissertation. 1880.
93. Miquel, Etude sur les pouss. organisées de l'atmosphère. Nouvell. rect. Betrissonia III. No. 5.
94. — Des bactéries atmosphériques. Compt. rend. T. 91. S. 64.
95. — Etude générale sur les bactéries d' l'atmosphère. — l'Annuaire de Montsourris. 1881.
96. — Etudes sur les poussières organ. d. l'atmosphère. — Revue de botanique crypt. III. 2 u. 3.
97. Naegeli, Ueber die Fettbildung bei den niederen Pilzen. — Sitz.-Ber. d. K. B. Acad. zu München. 79. III.

98. Naegeli, Ueber die Bewegung kleinster Körperchen. Daselbst. Heft III.
99. — Ernährung der niederen Pilze durch Kohlenstoff und Stickstoff-Verbindungen. Daselbst 1880. Heft III.
100. — Ueber Wärmeströmungen bei Fermentwirkung. Daselbst. Heft II.
101. — Ernährung der niederen Pilze durch Mineralstoffe. Daselbst. Heft III.
102. Neelsen, Studien über blaue Milch. Cohn, Beiträge z. Biol. d. Pfl. III. 2.
103. Nencki, Beiträge zur Biologie der Spaltpilze. Leipzig 1880.
104. Nothnagel, Die normal in menschlichen Entleerungen vorkommenden niedersten Organismen. Ztschr. f. klin. Med. III. 2.
105. — Bacillus amylobacter im Darminhalt. Centrbl. f. med. Wiss. 1881. Seite 19.
106. Pasteur, Verhalten der Bacterien der Hühnercholera gegen Kälte. Compt. rend. 79. No. 24.
107. — Observ. verbales über dasselbe Thema. Cpt. rend. 79. 89.
108. — Chamberland et Roux, Sur la vaccinatiere charbon. Compt. rend. 42. S. 1378.
109. — — Sur les germes charbonneux. Compt. rend. 92. S. 209.
110. — — De l'atténation des virus et leur retour à la virulence. — Compt. rend. 92. S. 429.
111. — — La vaccination du charbon. Compt. rend. 92. Seite 662 und 666.
112. — — L'organisme microscopique trouvé dans la maladie nouvelle provoqué par la salive d'un enfant mort de la rage. Journal de Pharm. et Chim. V. 3.
113. — — Vaccination charboneuse. Daselbst.
114. Presl, Die Prophylaxis der übertragenen Infections-Krankheiten. Wien 1881.
115. Poulsen, Bot. Microchemie. Kopenhagen 1881.
116. Pratzmowski, Untersuchungen über die Formentwicklung einiger Bacterien. Leipzig 1880.
117. Prillieux, Coloration des gravaies de Blé par des Bactéries. — Bull. d. l. soc. bot. d. Fr. 79. 1.
118. Reichardt, Desinfection und Desinfectionsmittel. 2. Auflage. Stuttgart 1881.
119. — Die Verbreitung der Pilze als Gährungserreger. Archiv der Pharmacie 1879.
120. — Die ansteckenden Krankheiten und Desinfection. Daselbst.
121. Rothe, Antipyretische Wirkung der Carbolsäure. — Deutsch. med. Wochenschr. 1880. No. 51.
122. Reinke, Einfluss mechanischer Erschütterungen auf die Entwicklung der Spaltpilze. Pflüg. Arch. 1880. 23.
123. Rodet, Contribution à l'étude expérimentale du charb. bactér. Paris. Masson. 1881.

124. Schaer, Uebersicht und Kritik der Desinfectionsmittel. — Blätter für Gesundheitspflege. Zürich 1881.
125. Schlösing und Müntz, Salpeterferment. Compt. rend. 79. No. 21.
126. Schmidt, Trockner Wundverband mit Salicylsäure. Deutsch. Ztschr. f. Chirurgie. XIV. 1 u. 2.
127. Schotte und Gärtner, Die desinficirende Wirkung der Carbolsäure und schwefligen Säure. Deutsch. Vierteljschr. für öffentl. Ges. 1880. S. 337.
128. Schwarz, Ueber das Verhalten einiger Antiseptica zu Tabakinfus-Bakterien. St. Petersburg 1881.
129. Stapff, Bakterien im Gotthardtunnel. Ztschr. f. d. ges. Naturw. 79. Bd. IV.
130. Szpilmann, Das Verhalten der Milzbrandbacillen in Gasen. — Hoppe-Seyler. Zeitschr. f. phys. Chemie. 1880. IV. S. 350.
131. Tieghem, van, Bacillus amylobacter. Compt. rend. 79. 1.
132. — — Bac. amylob. à l'époque de la hoc. Compt. rend. 79. 1102.
133. — — Sur quelques bactéries agrégées. Bull. d. l. soc. bot. d. Fr. 1880. T. 27.
134. — Sur les spores d. q. Bactéries. Bull. d. l. soc. b. d. Fr. 79. T. 26.
135. — Sur les pretend. cils d. Bact. Dasselbst.
136. — — Développ. d. Spirillum amylofer. Dasselbst.
137. — — Sur les Bacteriacées. Dasselbst. II. Ser. Tom. III.
138. Thin, On Bacterium foetidum. Proceed. of the Roy. Soc. of London 1879 — 80.
139. — On Bacterium decalvans. Proceed. of the R. S. of London. No. 31.
140. — On the absorption of pigment by Bacteria. Dasselbst.
141. Thuillier, Milzbrandversuche. Wien. Landw. Ztschr. 1881. No. 101.
142. Tommasi-Crudeli, La malaria de Rome. Journ. d'hygiène. 1881. Aug. bis Sept.
143. — — Bacillus Malariae. Atti della R. Acad. d. l. Trosunti V. IV. pag. 110.
144. Tschamer, Ueber das Wesen des Contagiums der Variola, Vaccine und Varicella. Aerztl. Verein. Steiermark 1880 d. 8. Sept.
145. Toussaint, Le microbe de la clarelée. Nouv. Journ. med. 1881. 8.
146. Uffelmann, Ueber das mikroskopische Verhalten der Faeces der Säuglinge. Archiv f. klin. Med. XXVIII. 4 u. 5.
147. Uskoff, Untersuchungen über Eiterung, unabhängig von Microorganismen. Virch. Archiv. 1880. 1.
148. Waldstein, A contribution to the biology of bacteria. — Quaterl. Journ. of microsc. scienc. London. Volum XX.
149. Warington, On nitric. ferment. Chemical News. — London, Crookes. 1882. 43.
150. Wernich, Ueber die aromatischen Fäulnisproducte in ihrer Einwirkung auf Spalt- und Sprosspilze. Virchow's Archiv. Bd. 78. S. 51.



- 924 C. Arnold, Meth. d. Best. d. Stickst. i. organ. Verb. n. Ruffle u. n. Tamm-Guyard.
151. Wernich, Ueber die Infection mit *Protococcus prodigiosus*. Cohn, Beitr. z. Biol. d. Pfl. III. 1.
152. — Typhusbacillen. Sitzung des Vereins für in. Med. Berlin 1881. 4. Juli.
153. — Die Luft als Trägerin entwicklungsfähiger Keime. Virch. Arch. 1879. S. 424.
154. Weyl, Spaltung der Tyrosinsäure durch Fäulniss. Zeitschr. f. phys. Chemie. 1849. Bd. 3.
155. Wood und Formed, The nature of the poison of Diphtheria. Med. Tim. and Gaz. 1880. 4. Dec.
156. Wurm, Procédé d'acétification par les bacteries. Journ. de Pharm. d'Alsace-Lorraine. 1880.
157. Zeroni, Irregulaeres Intermittens. Memorab. 1881. H. 3.
158. Zimmermann, Organismen, die das Verderben der Eier veranlassen. 6. Bericht der natur. Ges. zu Chemnitz.
159. Zopf, Ueber den genetischen Zusammenhang von Spaltpilzformen. Monats-Bericht der Berl. Acad. 1831. 10. März.
160. Zur Aetiologie der Infectiouskrankheiten. Sammlung von Vorträgen gehalten in München. 1880—81. Heft 1 u. 2.

---

## Die neuen Methoden der Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen nach Ruffle und nach Tamm-Guyard.

Von Dr. Carl Arnold.

In der letzten Zeit machen Referate über diese Methoden die Runde durch die deutschen Fachzeitungen, da die Angaben der betreffenden Autoren wohl geeignet sind, die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich zu ziehen und eine Bestätigung dieser Angaben wohl allseits freudig begrüsst würde.

Beide Methoden beabsichtigen nämlich nichts weniger, als eine vollkommene Beseitigung der jetzt allerdings durch Zulkowsky (Ber. d. deutsch. chem. Ges. XIII., 1097.) bedeutend vereinfachten, aber immerhin noch recht mühsamen Dumas'schen Stickstoffbestimmung, indem es möglich sein soll, allen — also auch den in Form von Oxyden vorhandenen Stickstoff, in Ammoniak überzuführen, und als solches zu bestimmen.

### I. Ruffle's Methode.

John Ruffle beschreibt im Journ. of the chem. soc. 1881, p. 87, diese Modification der Will-Varrentrapp'schen Methode und führt

eine Reihe von sehr befriedigenden Belegen an. Die zu verbrennende Substanz wird mit 1 g. eines Gemenges gleicher Theile Holzkohle und Schwefelblumen gemischt, und hierauf in einem eisernen Rohre von ca. 56 Cm. Länge mit einem Gemenge von Natronkalk und krystallisirtem Natriumhyposulfit (18 : 21) verbrannt. G. Fassbender hat diese Methode bereits auf ihre Anwendbarkeit zur Bestimmung des Stickstoffes in salpeterhaltigem Rohguano, sowie zur Bestimmung von Salpeter mit ungünstigen Resultaten geprüft. (Repert. d. analyt. Chemie 1882, 15). Zu betonen ist jedoch, dass Fassbender zu seinen Analysen fast vollkommen entwässertes Natriumhyposulfit verwendet hat, während Ruffe krystallisirtes vorschreibt. Die von mir ausgeführten Versuche sind gleichfalls mit nahezu entwässertem Salze ausgeführt, da ein Arbeiten in Glasröhren mit dem 36 % Krystallwasser enthaltenden Salze nicht möglich ist. Verwendet man eiserne Röhren, so sind dieselben kaum von den Glührückständen wieder zu reinigen, und die sich entwickelnde Menge Wasserdampf bringt die vorgelegte Säure rasch zum Sieden.

## II. Tamm-Guyard's Methode.

Urheber dieser Methode behauptet in den Chem. News 1882, 14. April: „dass alle Sauerstoffverbindungen des Stickstoffes bei der Verbrennung mit Natronkalk in Gegenwart von Sumpfgas in Ammoniak übergeführt würden, wie man sich durch die Verbrennung von Kaliumnitrat oder Silbernitrit überzeugen könne“. Belege werden nicht angeführt. (Siehe auch dieses Archiv 1882, p. 703). 75 g. ( $2\frac{1}{2}$  ounces, nicht wie im erwähnten Referate 5 g.) trocknes Natriumacetat und 45 gr. Natronkalk werden innig gemischt und dieses Gemenge an Stelle gewöhnlichen Natronkalkes zur Verbrennung angewandt.

Nachstehend folgen die Resultate der von mir nach diesen beiden Methoden und nach Combinationen derselben ausgeführten Versuche. Die Bestimmung des gebildeten Ammoniaks geschah durch Titration unter Anwendung von Fluorescein als Indicator. Die vorgelegte Normalsäure betrug stets das Doppelte des zu erwartenden Ammoniaks. Die Verbrennungsröhren waren 45 bis 50 Cm. lang. Sämmtliche zur Verbrennung nöthigen Chemikalien waren vollständig frei von Verbindungen des Stickstoffes und wurden stets die nöthigen Mischungen frisch bereitet. Die zur Prüfung

der Methoden verwendeten Verbindungen wurden oftmals umkry-  
stallisirt und auf ihre Reinheit sorgfältig geprüft.

	I. Ruffe's Me- thode. Gleiche Gewichtstheile Natronkalk und fast wasserfreies Natriumhypo- sulfid.	II. Ruffe's Me- thode modificirt. 2 Th. Natrium- hyposulfid und 1 Th. Natron- kalk.	III. Tamm's Me- thode. 75,0 g. wasserfreies Na- triumacetat und 45,0 g. Natron- kalk.	IV. Gleiche Ge- wichtstheile wasserfreies Na- triumacetat, Na- triumhyposulfid und Natronkalk.	V. Mit Natron- kalk allein.
1. Pikrin- säure. 18,34 p. z. N. berechnet.	0,592 g. = 15,4 p. z. N. 0,324 g. = 16,15 p. z. N.	0,455 g. = 15,80 p. z. N. 0,413 g. = 16,95 p. z. N.	0,575 g. = 11,51 p. z. N. 0,502 g. = 13,01 p. z. N. 0,418 g. = 11,80 p. z. N. 0,407 g. = 12,00 p. z. N.	0,7645 g. = 14,05 p. z. N.	0,410 g. = 9,3 p. z. N.
2. Natrium- nitroprussid. 28,18 p. z. N. berechnet.	0,641 g. = 26,65 p. z. N.	0,3215 g. = 27,66 p. z. N.	0,6165 g. = 28,10 p. z. N. 0,4765 g. = 26,84 p. z. N. 0,439 g. = 28,06 p. z. N.	0,472 g. = 22,25 p. z. N.	0,521 g. = 19,50 p. z. N.
3. Kalisal- peter. 13,86 p. z. N. berechnet.	1,512 g. = 11,12 p. z. N. 0,854 g. = 10,65 p. z. N.	1,38 g. = 11,94 p. z. N.	2,608 g. = 10,04 p. z. N. 1,250 g. = 12,70 p. z. N. 1,119 g. = 13,01 p. z. N. 0,797 g. = 13,00 p. z. N.	0,866 g. = 13,46 p. z. N. 1,041 g. = 13,44 p. z. N.	1,045 g. = 5,25 p. z. N.

Mischungen, die weniger Natriumacetat enthalten, als Tamm vorschreibt, gaben wesent-  
lich niedrigere Resultate. Wurde zu dem Gemenge IV. noch ein Gramm Schwefel-Kohle  
zugesetzt, so waren die Resultate nahezu dieselben, wie in IV. angeführt.

Die erhaltenen Resultate zeigen, dass die Ruffe'sche Methode  
in der geprüften Form niemals den Gesamtstickstoff in Ammoniak  
überführt, ja die Resultate 2 bis 3 % zu niedrig ausfallen. Die  
weitere Prüfung der Methode genau nach Ruffe's Vorschrift wird  
wohl die vom Verfasser gegebenen Belege, bei denen er die glei-  
chen Substanzen wie ich analysirte, in das richtige Licht stellen;  
a priori ist kaum anzunehmen, dass die Anwesenheit von Wasser-  
dämpfen die Resultate noch so bedeutend erhöhen wird. Viel  
günstiger stellen sich die Resultate bei der Guyard-Tamm'schen  
Methode. Dieselbe gibt mit Kalisalpeter und Nitroprussidnatrium  
so annähernde Resultate, dass sie volle Beobachtung verdient, und

einer weiteren Verbesserung fähig erscheint. Bei Ausführung derselben schien mir eine über 10 Cm. betragende, vor die Mischung gelegte Schicht reinen Natronkalkes die Resultate entschieden herabzudrücken, weshalb ich vor die Mischung der zu analysirenden Substanz zuerst 5 Cm. der Tamm'schen Mischung, hierauf nur 5 Cm. reinen Natronkalk und dann den Asbestpfropf füllte. Jedenfalls sind beide Methoden, und ganz besonders die Tamm'sche, als eine Verbesserung der Will-Varrentrapp'schen Methode anzusehen. Die Tamm'sche Methode ist mindestens der von Makris (Zeitsch. f. analyt. Chem. XVI. p. 249) vorgeschlagenen Verbrennungsmethode mit Natronkalk unter Zusatz von reinem Zucker an die Seite zu stellen, und gibt — soweit ich aus einigen bis jetzt angestellten Vergleichsanalysen zu beurtheilen wage — mit getrockneten eiweisshaltigen Körpern, wie Hundekuchen, Fleischmehl, stets etwas höhere Resultate wie die Verbrennung mit Natronkalk allein. Es wäre zu wünschen, dass eine recht grosse Anzahl vergleichender Versuche nach dieser letzteren Methode bei allen den Stoffen gemacht würde, die überhaupt nach Will-Varrentrapp bestimmt werden können. Schliesslich bemerke ich noch, dass es mir gelungen ist, durch Combination der Ruffle'schen und Tamm-Guyard'schen Methode den Stickstoff anorganischer Verbindungen beinahe vollständig in Ammoniak überzuführen, (siehe die beiden Bestimmungen von Kalisalpeter in vorstehendem Schema Abth. IV.) und finden sich die Details dieser Methode im Repert. d. anal. Chem. 1882, No. 21.

Hannover, chem. Laborat. d. st. Thierarzneischule.

---

## B. Monatsbericht.

---

### Eugenol und Nachweis desselben in ätherischen Oelen.

Im Anschluss an Schaefer's Notizen über *Oleum foliorum Cinnamomi ceylon.* (Archiv, Juliheft d. J.) theilt A. Klunge einige Bemerkungen mit, die er bei Prüfung von ätherischen Oelen der Familien der Laurineen und Myrtaceen auf ihren Gehalt an Eugenol machte.

Mischt man in einem trocknen Reagensgläschen 2—3 Tropfen Eugenol oder Nelkenöl mit gleichviel concentrirter Schwefelsäure,

so ist die Mischung nach dem Erkalten fest (dieses Festwerden kann zugleich als Beweis für die Aechtheit des Nelkenöls dienen) und in dünnen Schichten gesehen intensiv roth, in dickeren Schichten dagegen so dunkel, dass die rothe Farbe nur noch bei Sonnenlicht am Focus einer convexen Linse erkannt werden kann. Giebt man zu dieser Mischung einige C.C. Aether, indem man das Umrühren vermeidet, so bemerkt man ein prachtvolles Dichroismusphänomen; die Aetherschicht erscheint nämlich völlig farblos, wenn man sie gegen das Licht betrachtet, während sie am reflectirten Lichte intensiv blau gefärbt erscheint.

Eine andere, nicht so glänzend schöne, aber empfindlichere und theoretisch interessantere Reaction gründet sich darauf, dass in gleicher Weise wie das Phenol, auch das Eugenol mit Schwefelsäure Verbindungen eingeht, deren wässrige Lösungen mit Eisenchlorid charakteristische Färbungen liefern. Während die phenylschwefelsauren Salze durch Eisenchlorid schön violett, und die Verbindungen der Phenotyldisulfonsäure prachtvoll roth gefärbt werden, so liefern dagegen die Salze der Eugenschwefelsäure dunkelblau gefärbte Flüssigkeiten. Die Reaction wird so ausgeführt, dass man einige Tropfen Eugenol oder eines eugenolhaltigen ätherischen Oeles mit doppelt so viel concentr. Schwefelsäure mischt, kurze Zeit auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und in der Wärme mit kohlensaurem Baryt digerirt, bis die Flüssigkeit neutral ist; filtrirt wird sie alsdann auf ihr Verhalten zu Eisenchlorid geprüft.

Die von Schaer erwähnte Reaction auf Eugenol mittelst Ferrosulfat und Ammoniak führt Verf. so aus, dass er zu einigen in etwas Wasser suspendirten Tropfen des zu untersuchenden Oeles ein paar Tropfen einer Lösung von Ammoniumcarbonat mischt und hierauf ein sehr kleines Fragment von schwefelsaurem Eisenoxydul hinzufügt; bei Gegenwart von Eugensäure färben sich die Oeltropfen bald violett und setzt man der Probe Benzin zu, so nimmt dieses die Farbe auf.

Verf. erwähnt noch, dass er im ätherischen Oele der Früchte von *Laurus nobilis* nicht die geringste Spur von Eugenol fand und ebenso wenig in einem selbst bereiteten Ol. cinnam. ceylan., das nur aus Rinde destillirt war. (*Schweiz. W. f. Pharmacie*, 1882. No. 42.) G. H.

**Verfälschung der Cochenille.** — Die Cochenille kommt in zwei verschiedenen Formen in den Handel, als weissbestäubte matte, oder als staublose schwarzbraune glänzende Körner. Die erstere Sorte wird vielfach verfälscht, indem man dieselbe bis zu 10 und 12 Procent mit mineralischen Stoffen, wie Schwerspath, kohlensaurem oder schwefelsaurem Blei, Talk u. dergl. beschwert; das Aussehen der Cochenille ist gut und nur eine Bestimmung der

Aschenmenge, die bei unverfälschter Cochenille kaum 0,5 Procent beträgt, lässt den Betrug erkennen. Man kaufte deshalb in den letzten Jahren lieber die zweite unbestäubte Sorte, weil sie mehr Gewähr für Reinheit bot; aber auch diese Sorte kommt in neuerer Zeit mit Braunstein, Schwefelblei, Eisenoxyd etc. beschwert in den Handel und zwar ist die Beschwerung so geschickt ausgeführt, dass sie selbst für ein geübtes Auge nicht leicht zu erkennen ist. Ueber die von den Fälschern behufs der Beschwerung wahrscheinlich befolgte Manipulation theilt Dr. J. Löwe auf Grund eigener Versuche Folgendes mit.

Man setzt die Cochenille einer Atmosphäre von heissem Wasserdampf mit der Vorsicht aus, dass dieselbe nicht durch Condensationswasser benetzt wird; die Körner schwellen dabei zu ihrem mehrfachen Volumen auf und aus ihren Kerben schwitzt in geringer Menge ein rother stark klebender Saft, der als Bindemittel für die später zuzuführende mineralische Beschwerung dient. Sobald die Körner ihr Volumen nicht mehr ändern, bringt man sie aus der Dampfathmosphäre in eine Trommel, fügt das Beschwerungsmittel hinzu und setzt die Trommel so lange in Umdrehung, bis ersteres von dem ausgeschwitzten klebenden Saft der Körner völlig gebunden ist. Dann werden die Körner in einem warmen Luftstrome getrocknet, wobei sie auf ihr anfängliches Volumen wieder einschrumpfen und in ihren Falten das Beschwerungsmittel bergen und festhalten.

Hiernach dürfte es sich empfehlen, die Cochenille immer nur nach Aschengehalt zu kaufen; allerdings bleibt auch die Aschenbestimmung zwecklos, wenn von Seiten des Verfälschers für die Beschwerung statt mineralischer organische Stoffe gewählt werden, wie z. B. für die weisse Sorte Mehl, für die dunkle Asphalt oder dergl.; das dürfte aber nicht oft vorkommen, weil die genannten organischen Stoffe zu leicht sind und sich nicht in so grosser Menge der Cochenille beifügen lassen, um die Beschwerung lohnbringend genug zu machen. (*Dingler's Journal*. Bd. 246. Heft 2.)  
G. H.

**Betrügerische Glycerin-Surrogate.** — Vor einiger Zeit berichtete die Chemiker-Zeitung von einem Falsificat, das in seinen physikalischen Eigenschaften einer guten Qualität Glycerin gleichkam, bei der Untersuchung durch Prof. Lajoux sich aber als eine gesättigte Lösung von Magnesiumsulfat erwies, der pro Liter 160 g. Glucose zugesetzt waren, um den bitteren Geschmack des Salzes zu verdecken.

E. Geissler hatte ganz vor Kurzem ebenfalls Veranlassung, ein sogenanntes „Glycerin zu technischen Zwecken“ zu untersuchen und fand dasselbe bestehend aus Wasser, Chlormagnesium, Stärkezucker und Dextrin. Es wurden gefunden 11,87% Chlor-

magnesium, 17,03 % Zucker vor und 35,0 % Zucker nach dem Kochen mit Säure; von Glycerin selbst war keine Spur nachzuweisen. Das spec. Gewicht war 1,269, der Geschmack bitter und unangenehm. — Es muss noch hinzugefügt werden, dass das Fabrikat (von Prag aus) nicht etwa als Surrogat des Glycerins, sondern, nach dem Wortlaut der Factura, als „Glycerin, chem. r., weiss 30<sup>00</sup>“ verkauft worden war. (*Pharm. Centralhalle* 1882. No. 46.) G. H.

**Quantitative Bestimmung eines Gehaltes von Stärkesyrup im braunen Zuckersyrup.** — Die Untermischung und Substituierung von Rohrzucker und Zuckersyrup mit Stärkezucker und Stärkesyrup hat stark überhand genommen. Nach Casamajor (vergl. Archiv, Band 19, Seite 393) kann man drei verschiedene Methoden zur Untersuchung solcher Syrupe anwenden. Durch Mischen von 1 Vol. Syrup mit 3 Vol. Methylalkohol (93  $\frac{1}{2}$  pCt. Tralles), aus welcher Mischung sich später der Stärkesyrup als eine dicke, zähe Masse am Boden des Cylinders absetzt; durch Polarisation, von der Annahme ausgehend, dass ein reiner Zuckersyrup von 40° B. seinen Hauptbestandtheilen nach besteht aus circa 37 bis 40 pCt. Zucker, 37 bis 40 pCt. lösliche Unreinheiten, 20 bis 25 pCt. Wasser; und durch Titrirung mit Fehling'scher Lösung, von der Thatsache ausgehend, dass die Hälfte aller löslichen Unreinheiten im gewöhnlichen Syrup aus Glucose besteht. Es dürfen in demselben also durch Fehling'sche Lösung nie mehr als höchstens 20 pCt. Traubenzucker angezeigt werden. Ein grösserer Gehalt würde auf Beimischung von Stärkesyrup deuten.

C. H. Wolff in Blankenese, der beauftragt war, zwei Proben (No. 1 und 2) Zuckersyrup auf etwaige Beimischung von Stärkesyrup zu untersuchen, hat die Methode der Polarisation sehr brauchbar befunden. Er verschaffte sich zunächst Proben von garantirt reinem Rohrzuckersyrup, so wie auch von reinem Stärkesyrup, um bestimmte Zahlenwerthe zur Vergleichung zu erhalten und verwandte dann immer 10procentige Lösungen zur Polarisation.

Die Entfärbung und Klärung der dunkelbraun bis schwarzbraun gefärbten Zuckersyrupe wurde in der Weise ausgeführt, dass je 10 g. derselben in einem tarirten Kolben in circa 50 g. Wasser gelöst, 12 g. Liqueur plumbi subacetic. zugesetzt und das Gesamtgewicht durch Zusatz von Wasser auf 100 g. gebracht wurde. Nachdem tüchtig durchgeschüttelt, wurde 0,5 g. Alaun und nach fernerm Umschütteln 5 g. gereinigte gepulverte Thierkohle zugesetzt, das Ganze blieb unter öfterem Umschütteln bis zum anderen Tage stehen, worauf filtrirt wurde unter wiederholtem Zurückgiessen des ersten etwa trüben Filtrates.

Die so dargestellten klaren und fast farblosen 10procentigen Lösungen der verschiedenen Syrupe zeigten nun folgendes Verhalten im Polarisationsapparat:

A. Reiner Rohrzuckersyrup (schwarzbraun). Eine 10proc. Lösung desselben drehte in 200 mm. Rohr + 7°. Die spezifische Drehung desselben berechnete sich nach der bekannten Formel

$$a_j = \frac{a \cdot 100}{c \cdot l}$$
 zu + 35° (aj). Da nun ferner nach früheren Untersuchungen 1° des Polarisationsapparates bei Benutzung des 200 mm. Rohres = 0,658 Gewichtsprocent Rohrzucker ist, so enthielt der Zuckersyrup 46 pCt. Zucker.

B. Reiner Stärkesyrup (farblos und klar). Eine 10proc. Lösung desselben drehte in 200 mm. Rohr + 25,6°. Hieraus berechnet sich die spec. Drehung zu + 128°.

C. Syrupprobe Nr. 1 (hellbraun). Die 10procentige Lösung zeigte eine Ablenkung von + 19,4°. Die spec. Drehung war demnach + 97°.

D. Syrupprobe Nr. 2 (dunkelbraun). Die Ablenkung der 10procentigen Lösung betrug + 17,6°; die hieraus berechnete spec. Drehung + 88°.

Mit Zugrundelegung obiger berechneter Drehungscoefficienten der verschiedenen gleichwerthigen Syruplösungen berechnet sich einfach nach folgender Gleichung der Procentgehalt der Syrupe Nr. 1 und 2 an Stärkesyrup.

Syrupprobe Nr. 1, spec. Drehung der 10procentigen Lösung = + 97°. Ist die spec. Drehung einer 10procentigen Lösung von Stärkesyrup = + 128°, die eines reinen Zuckersyrups = + 35° und bezeichnet man mit x die gesuchte Procentmenge an Stärkesyrup, die in Nr. 1 enthalten ist, so findet man diese durch folgende Rechnung:

$$x = \frac{100 \cdot (97 - 35)}{128 - 35} = 66,6.$$

Der betreffende Syrup Nr. 1 enthält demnach 66,6 pCt. Stärkesyrup beigemischt.

Syrupprobe Nr. 2, spec. Drehung der 10procentigen Lösung = + 88°. In dieser Syrupprobe waren 57 pCt. Stärkesyrup enthalten, denn:

$$x = \frac{100 \cdot (88 - 35)}{128 - 35} = 57.$$

E. Geissler hatte einen weissen Zuckersyrup und einen Himbeersyrup auf ihre Aechtheit zu prüfen; er gelangte zu sehr guten Resultaten, indem er Zuckerbestimmungen vor und nach dem Invertiren ausführte. Der verdächtige Zuckersyrup war vollkommen klar und fast farblos, beim Vermischen mit absolutem Alkohol trübte er sich ziemlich stark, beim directen Titriren mit Fehling'scher Lösung ergab er 41,6 pCt. Zucker, nach dem Invertiren durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure dagegen 71,0 pCt. Syrupus simplex nach der Pharmacopöe bereitet, ergab dagegen beim directen Titriren nur eine Spur Zucker, nach dem Invertiren aber 63,1 pCt.



Es lässt sich hieraus folgern, dass zur Bereitung des verdächtigen Zuckersyrups etwa gleiche Theile Stärkezucker und Rohrzucker benutzt worden waren.

Der dunkelbraunroth gefärbte Himbeersyrup war von unangenehm, etwas bitterem Geschmack; beim Vermischen mit absolutem Alkohol entstand in demselben ein stark dunkelrother Niederschlag. Er lieferte 67,3 pCt. Abdampfrückstand (drei Stunden bei 105° C. getrocknet) und 0,34 pCt. Asche; beim directen Titiren ergab er 34 pCt. Zucker, beim Titiren nach dem Invertiren 54,8 pCt. Zucker.

In einem zweifellos ächten Himbeersyrup entstanden dagegen beim Vermischen mit absolutem Alkohol nur wenige weissliche Flocken, derselbe gab auf gleiche Weise, wie der vorgedachte Himbeersyrup behandelt, 73,2 pCt. Abdampfrückstand und 0,2 pCt. Asche, vor dem Invertiren 16,6 pCt., nach dem Invertiren 62,2 pCt. Zucker.

Auch hier konnte wohl die Gegenwart von Stärkezucker in dem verdächtigen Himbeersyrup für constatirt erachtet werden, obgleich zu beachten ist, dass sich auch in ächtem Himbeersyrup Zucker befindet, welcher kalische Kupferlösung direct reducirt; dieser hat sich jedenfalls durch Einwirkung der Fruchtsäuren auf den Rohrzucker beim Erhitzen gebildet.

Da nun kein Anhalt vorhanden ist, wie gross die Menge des bei der Bereitung des Himbeersyrups mit Rohrzucker entstehenden Invertzuckers ist, so versuchte Verf. noch einen genaueren Nachweis zu führen durch Polarisiren der vorstehenden erwähnten Syrupe vor und nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure.

Es wurden bestimmte Mengen sämmtlicher vier Syrupe so mit Wasser verdünnt, dass jede Lösung 2 pCt. des durch Titiren ermittelten Gesamtzuckers enthielt. Von jeder Lösung wurde die eine Hälfte direct polarisirt, die andere nach dem Invertiren (die invertirten Lösungen wurden mit Ba CO<sup>3</sup> wieder neutralisirt).

Es polarisirten im kleinen Steeg'schen Apparat

	vor	nach
	dem Invertiren:	
Syrup (a) mit Traubenzucker . .	3,1° +	1,4—1,5° +
Syrupus simplex . . . . .	1,5° +	0,4—0,5° —
Himbeersaft (b) mit Traubenzucker	3,1—3,2° +	1,3° +
ächter Himbeersaft . . . . .	1,4° +	0,3—0,4° —

Die Polarisation lieferte demnach den unumstösslichen Nachweis der Verfälschung. Der rechts polarisirende Rohrzucker wird beim Kochen mit Säuren in schwach links polarisirenden Invertzucker umgewandelt, der gleichfalls rechts polarisirende Traubenzucker nicht. Da ferner die Rechtsdrehung, welche Traubenzucker bewirkt, verhältnissmässig viel bedeutender ist als die Linksdrehung

des Invertzuckers, so ist hierdurch der Nachweis leicht zu führen. (*Pharm. Centralhalle* 1882. No. 40 u. 42.) G. H.

**Bleihaltiges Stanniol.** — Beim Ablösen der Stanniolkapsel von einem mit Korkstopfen versehenen Tönnchen französischen Tafel-senfes aus der Fabrik von Louis Frères & Co. in Bordeaux fand E. Herbst in Karlsruhe unter der Kapsel und auf der Oberfläche des Korkes eine dicke Salzkruste, welche sich bei weiterer Untersuchung als Bleizucker erwies. Eine Analyse des aufgelegten Stanniols ergab 89,83 % Blei und 10,09 % Zinn; der Bleizucker hat sich gebildet, indem der Essig des Senfes durch den Kork gedrungen ist und das bleihaltige Stanniol angeätzt hat. Das deutsche Nahrungsmittelgesetz verlangt absolute Abwesenheit von Blei in Stanniolarten, welche als Enveloppen von Nahrungs- und Genussmitteln dienen sollen; es ist deshalb vor der oben genannten Fabrik dringend zu warnen, denn der inländische Verkäufer bleibt bei nachweisbarer Gesundheitsschädigung verantwortlich. (*Bad. Gewerbe-Ztg.* 1882. No. 41.) G. H.

**Bulgarisches Opium.** — Erst seitdem die Herrschaft der Türken in Bulgarien zu Ende ist, wird dort der Production von Opium wieder mehr Aufmerksamkeit zugewendet. Apoth. A. Teegarten kam durch den bulgarischen Medicinalrath in den Besitz von drei Proben Opium und zwar aus den Bezirken Küstendil, Lowtscha und Hatitz. Das Küstendil'sche Opium kommt in den Handel in 120 bis 300 g. schweren Stücken von der Form halbrunder Brote mit Traubenblättern umwickelt und besitzt einen eminent starken, berauschenden Geruch nach Opium; das Lowtschaer Opium bildet unregelmässige, längliche, oft fast viereckige Stücke von 100 bis 200 g., die mit grünen Blättern bedeckt sind; das Hatitz'sche Opium endlich erscheint in Form runder, etwas convexer Zeltchen, die im Durchschnitt bis 13 cm. messen und in der Mitte bis 2 cm. dick sind.

Die chemische Untersuchung ergab folgende Resultate:

	Trocknes Opium von Küstendil.	Lowtscha.	Hatitz.
Durch Wasser extrahirbare Stoffe .	47,54 %	50,58 %	40,85 %
Durch Wasser nicht extrah. Stoffe	31,73 -	36,14 -	51,02 -
Morphium . . . . .	20,73 -	13,28 -	8,13 -

Aus diesen Zahlen ersieht man, dass das Küstendil'sche Opium eine ganz ausgezeichnete Sorte ist und das Lowtscha'sche Opium noch als recht gut bezeichnet werden kann. (*Pharm. Zeitschr. f. Russland* 1882. No. 40.) G. H.

**Die Bestimmung des specifischen Gewichts der Schwefelsäure** lässt sich nach Hager sehr leicht auf empirischem Wege in der Weise ausführen, dass man in einen Reagircylinder von der

engl. Schwefelsäure eine 4 bis 5 Centim. hohe Schicht giebt und Bittersalzkryrstalle darauf streut. Dieselben dürfen nicht untersinken, widrigenfalls die Säure leichter als 1,829 bis 1,830 ist. Mit der reinen Schwefelsäure von 1,836 bis 1,840 spec. Gew. verfährt man in gleicher Weise, wirft aber 4 bis 6 glatte, nicht verwitterte Eisenvitriolkrystallstücke darauf. Zwei Drittel dieser Krystalle müssen am Niveau schwimmend bleiben. Meist bleiben sie alle am Niveau. Wenig verwitterte Krystalle sind schwerer und sinken unter. Eisenvitriol hat ein spec. Gew. von 1,834 bis 1,835, Bittersalzkryrstalle haben ein solches von 1,828 bis 1,829. (*Pharm. Centralth.*, 1882. No. 44.) G. H.

**Zur Reinigung des Schwefelkohlenstoffs** empfiehlt P. Palmieri, nachdem man die Wasserschicht entfernt hat, mit der der Schwefelkohlenstoff des Handels gewöhnlich bedeckt ist, auf je 100 Thle. Schwefelkohlenstoff 2 bis 3 Thle. entwässerten Kupfervitriol zuzufügen und umzuschütteln. Wenn sich der ganz schwarz gewordene Kupfervitriol abgesetzt hat und kein Schwefelwasserstoffgeruch mehr zu bemerken ist, filtrirt oder decantirt man. Absolute Reinheit erzielt man, wenn man nun den Schwefelkohlenstoff noch über etwas entwässertem Kupfervitriol rectificirt.

Um den Schwefelkohlenstoff, der auf diese Weise jeden unangenehmen Geruch verlieren soll, dauernd rein zu erhalten, kann man ihn immer in Berührung mit etwas wasserfreiem Kupfervitriol lassen. Der verbrauchte Kupfervitriol kann durch Glühen, Behandeln mit Schwefelsäure und abermaliges Glühen wieder zu einer neuen Reinigung brauchbar gemacht werden.

E. Allary überdeckt den zu reinigenden Schwefelkohlenstoff mit einer Wasserschicht und fügt dann nach und nach unter kräftigem Durchschütteln so lange eine Lösung von übermangansaurem Kali zu, bis die Wasserschicht deutlich roth bleibt. Nun wäscht man mit Wasser und trennt zuletzt im Scheidetrichter. Für die meisten Fälle soll eine weitergehende Reinigung durch Rectificiren nicht nöthig sein. (*Durch Zeitschr. f. anal. Chemie XXI, 2.*)

G. H.

**Natürlicher Cement.** — Nach O. Korschelt besteht der Ackerboden von Tokio, Japan, bis zu einer Tiefe von 6 Meter aus Cementtuff. 6 Theile desselben geben mit 6 Thln. Sand und 1 Thl. gebranntem Kalk einen guten Cementmörtel. Der Cement kann an Stelle des theureren Portlandcementes überall da angewendet werden, wo es nicht auf grosse Härte ankommt. Der Tuffboden enthält 85 Proc. Zeolithe und Sesquioxhydrat, 11 Mineralsand, 1,5 Thon, 1,5 Quarzsand und 1 organische Substanz. (*Durch Dingler's Journal. Bd. 246. Heft 1.*) G. H.

**Der Gewichtsverlust des Opiums** bildete in der pariser Société de Pharmacie den Gegenstand einer Discussion. Julliard machte darauf aufmerksam, dass thatsächlich das Opium, der Luft ausgesetzt, an Gewicht verliere, folglich ist eine Titrirung nach einer gewissen Zeit unzuverlässig, wenn das Opium in dieser Weise ausgetrocknet ist. Marias gab an, dass Opium an der Luft nur 10 % an Gewicht verliert, während im Trockenofen der Verlust bis etwas 20 % beträgt. Planchon wies darauf hin, dass im Jahre 1866 die Commission der Société den Trockenverlust des Opiums zu genau 10 % bestimmt, und dass man daran festzuhalten gut thäte. Andere sprachen sich über den wechselnden Character der verschiedenen Sorten aus, stellten jedoch die behaupteten Unterschiede zwischen guten Sorten, wie z. B. des besten Smyrna-Opiums, in Abrede.

Die Société kam dahin überein, dass die Stärke des Opiums erst nach dem Trocknen geprüft werden, und dass es 10 %, als Maximum 12 % Morphinum enthalten solle.

Portes bemerkte darauf, dass es schwierig sein müsste, diesen Gehalt gleichmässig zu erhalten, so dass man genöthigt wäre, in Präparaten die Opiummenge zu vermehren oder zu vermindern, damit diese stets die gleiche Menge Morphinum enthielten. Baudrimont wandte dagegen ein, dass das Opium ausser dem Morphinum noch andere Stoffe einschliesse, welche bei einem solchen Verfahren nothwendig in ihren Mengenverhältnissen modificirt würden. (*The Chemist and Druggist.*) R.

**Carnauba-Wurzel.** — Das Carnauba-Wachs ist das Product von *Corypha cerifera*, einer Wachs erzeugenden Palme an den Ufern des Rio Francesco in Brasilien. Die Wurzel des Baumes hat therapeutische Eigenschaften, welche nach Angabe von Chas. Symes denen der Sarsaparilla entsprechen. Sie ist mehrere Fuss lang, hat im Durchschnitt die Dicke von  $\frac{3}{8}$  Zoll, ist von gemischt grauer und röthlich brauner Farbe und hat hin und wieder kleine Würzelchen an sich. Der Rindentheil ist verhältnissmässig stark, ist etwas zerreiblich und umschliesst nur lose das das Mark umgebende Medullium, so dass ein Querschnitt der Wurzel etwas Aehnlichkeit mit dem eines exogenen Stammes hat. Das Infusum gleicht in der Farbe dem der Wildkirschen-Rinde, besitzt einen angenehmen, schwach bitteren Geschmack und einen der Sarsaparilla nicht unähnlichen Geruch. Bei Zusatz von Liq. Kali und von verdünnten Säuren wird zwar die Farbe etwas tiefer, es entsteht jedoch kein Niederschlag. Tinct. Ferri perchlorati giebt keine schwarze, sondern bräunliche Färbung, worauf allmählich Trübheit eintritt und ein brauner Niederschlag entsteht. Jod hat auf das Decoct keine Wirkung, es ist folglich keine Stärke vorhanden, ein auf einer Porzellanplatte concentrirter und mit

starker Schwefelsäure behandelter Tropfen giebt eine olivengrüne Färbung, die langsam braun wird. Es werden 25 % röthlich braunes Extract erhalten, das entschieden bitter schmeckt. (*The Therapeutic Gazette.*) R.

**Araroba (Goa powder).** — Nach Holmes stammt die Araroba von einer zu den Caesalpiniaceen gehörigen Pflanze, nach Aguilar ist die Pflanze eine Leguminose vom Genus *Andira* und ist der *Andira inermis* sehr ähnlich, von welcher die früher als Wurmmittel angewandte Rinde stammt. Aguilar giebt der Pflanze den Namen *Andira araroba*. Sie wächst wild im südlichen Theile der Provinz Bahia. Das Goa powder muss das Oxydationsproduct eines Harzes sein, das sich in grosser Menge in dem Holze des Baumes findet. Je mehr Insecten das Holz anbohren, desto stärker ist der Luftzutritt, folglich auch die Oxydation des Harzes. (*Cincinnati Lancet and Clinic.* — *American Journal of Pharmacy.* Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. pag. 377.) R.

**Das Nachlassen der Salicylsäureanwendung gegen Rheumatismus.** — In der londoner Clinical Society behandelte Dr. Greenhow die Frage des Werthes von Salicin und salicylsaurem Natron bei acutem Rheumatismus. Diese Mittel geben zwar sofortige grosse Linderung der Schmerzen, aber sie verhindern nicht die Complicationen der Krankheit, sie verkürzen die Dauer des Leidens nicht, lassen den Patienten in mehr als gewöhnlich blutarmem Zustande, selten mindern sie die Hyperpyrexie. Mehrere Aerzte stimmten den Ansichten von Greenhow bei, andere dachten von diesen Mitteln besser als er, keiner hielt sie für specifisch wirksam. (*Med. Record.* — *American Journal of Pharmacy.* Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. pag. 430.) R.

**Als Mittel gegen Seekrankheit** empfiehlt der Schiffsarzt Cory eine Combination von kleinen Dosen Bromkalium und Chloralhydrat mit citronensaurer Magnesia, während des Aufbrausens zu nehmen. Ist starke Depression vorhanden, so kann etwas Aetherweingeist zugesetzt werden. (*St. Louis Courier of Med.* — *American Journal of Pharmacy.* Vol. LII. 4. Ser. Vol. X. p. 377.) R.

**Amylnitrit gegen Fieber.** — Dr. Saunders (Indore, Ostindien) berichtet in der „Indian Medical Gazette“ mehrere Fieberfälle, die erfolgreich mit Amylnitrit behandelt wurden. In allen Fällen war die Genesung schnell und anhaltend. Er mischt das Mittel mit dem gleichen Volumen Corianderöl, um es weniger flüchtig zu machen und seinen Geruch zu maskiren. Die Anwendung ist: 4 Tropfen der Mischung werden auf ein Stückchen Lein-

wand gebracht, dem Patienten in die Hand gegeben und herzhaft einathmen gelassen. Bald röthet sich sein Gesicht, Puls und Respiration werden beschleunigt, und wenn der Kranke sich über und über warm fühlt, wird das Inhaliren ausgesetzt, weil diese Symptome eine Zeit lang an Stärke zunehmen. Dann tritt reichlicher Schweiss ein, der dem Fieberanfälle ein Ende macht, doch schwindet in manchen Fällen das kalte Stadium, ohne dass ein heisses und schwitzendes eintritt. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 427.*) R.

**Als Lösung von Morphinum in Oel** schlägt Larochette 5 Theile krystallisirtes Alkaloid in 1000 Theilen ausgepresstem Mandelöl vor. Da dehydrirtes Morphinum in 125 Theilen des heissen Oels löslich ist, so kann diese concentrirte Lösung vorrätbig gehalten und zu medicinischem Gebrauche nach Bedarf verdünnt werden. (*Journ. Pharm. Als.-Lorr. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 394.*) R.

**Zusammengesetzte Jodoformsalbe** bereitet Dr. Q. C. Smith aus Jodoform, Ergotin, Fichtentheer und Perubalsam je 3,654 g. und Vaseline 29,232 g. (*Southern Practitioner. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 424.*) R.

**Camphorirtes Jodechlorotannat** nennt Dr. Q. C. Smith in Austin (Texas) das folgende Präparat, welches zu örtlicher Anwendung dient bei blutenden Geschwüren und gegen Krebs des Cervix uteri:

Chloralhydrat . . . . .	3,654 g.
Jod . . . . .	1,827 "
Campheröl . . . . .	21,924 "

gelöst und so viel Tannin zugesetzt, dass die Mischung die Consistenz eines dicken Syrups annimmt. (*Southern Practitioner. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 425.*) R.

**Ein Anti-Nauseaticum.** — Kreosot 20 Tropfen, Essigsäure 40 Tropfen, Morphinsulphat 12,18 Centig., Wasser 60 g. theelöffelweise in ein wenig Wasser. (*Ohio Medical Journal. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 426.*) R.

**Carbolsäure-Vergiftung.** — Nach Dr. Inglessi („Bulletin générale de Thérapeutique“) sind die Symptome 1) bei äusserlicher Anwendung der Carbolsäure ganz übereinstimmend mit denjenigen, welche bei Aufnahme des Giftes durch den Magen aus

der Magenschleimhaut entstehen. 2) Sicherlich tritt Vergiftung ein, wenn die Säure auf die Haut applicirt oder in eine seröse oder mucöse oder Abscess-Höhle injicirt wurde. Von der freien Oberfläche einer Wunde tritt nur sehr schwache Absorption ein und die giftigen Wirkungen sind unbedeutend. Die Schleimhaut der Luftwege kann als Einführungsstelle des Giftes dienen. 3) Die Wirkungen können eine mehr oder weniger acute oder eine chronische Gestalt annehmen. 4) Es giebt bestimmte Idiosyncrasieen: Frauen und Kinder sind besonders empfänglich für Carbolsäure-Vergiftung. 5) Die toxische Dosis ist veränderlich. Bei empfindlichen Personen können 6 Centig. schon giftig wirken. 6) Anwendung von Carbolsäure auf Quetschwunden erfordert grosse Vorsicht, und es sollte in manchen Fällen ein weniger gefährliches Mittel benutzt werden. 7) Die Behandlung einer schweren Carbolsäure-Vergiftung muss bestehen in künstlich eingeleiteter Respiration, diffusiblen Stimulantien, namentlich subcutane Injection von Aether. In andern Fällen wird die Entfernung der Ursache, durch die Aussetzung des Mittels, zum Heben der Symptome genügen. (*Chicago Medical Review. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 425 seq.*) R.

**In einer Anzahl adstringirender Drogen bestimmte**  
Chas. F. Kramer durch alaubaltige Leimlösung den Procentgehalt an Tannin und fand in:

Brayera . . . . .	24,40	Haematoxylon . . . . .	3,50
Caryophyllus . . . . .	13,00	Heuchera . . . . .	20,00
Catechu . . . . .	40,33	Humulus . . . . .	4,00
Chimaphila . . . . .	4,00	Krameria . . . . .	22,00
Cinnamomum . . . . .	9,36	Pimenta . . . . .	1,69
Cornus florida . . . . .	3,00	Prunus Virginiana . . . . .	3,42
Galla . . . . .	66,88	Quercus alba . . . . .	8,34
Geranium . . . . .	17,33	Rubus . . . . .	10,20
Geum . . . . .	3,00	Sassafras . . . . .	6,00
Granati Fructus Cortex . . . . .	28,00	Tormentilla . . . . .	17,00
Granati Radicis Cortex . . . . .	22,00	Valeriana . . . . .	1,54

Die Zahlen stimmen ziemlich mit den von H. K. Bowman 1869 gefundenen überein. (*American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. pag. 388.*) R.

**Agaricus zur Behandlung von Nachtschweissen.** — Dr. Wolfenden findet, dass Atropin in Dosen von 0,872 Millig. ausgezeichnete Resultate giebt, es ist jedoch ein wegen seiner Giftigkeit gefährliches Mittel. Der Genannte zieht deshalb Agaricus vor, der dem Atropin gleichwerthig ist und dabei unschädlich, denn 61 Centig. mehr oder weniger haben keine giftigen Wirkun-

gen. Agaricus ist ein leichtes, voluminöses, braunes Pulver mit bitterm Geschmack und wird am besten als Confection mit ein wenig Fruchtgelée gegeben. Gewöhnlich genügen 122 Centig. beim Zubettgehen, doch können zur vollständigen Unterdrückung des Nachtschweisses auch 18,27 Decig. nöthig werden, wobei die grosse Pulvermenge die einzige Unbequemlichkeit bildet. Doch machen die Patienten gegen den bittern Geschmack u. s. w. keine Einwendungen, wenn sie die wohlthätige Wirkung des Mittels kennen gelernt haben. Wolfenden wandte es mit vollständiger Wirkung in nahe an 40 Fällen von Phthisis an. Die einzigen üblen Folgen sind erstens Uebelkeit, die sich bei Elimination der Dosis verliert, zweitens Diarrhöe, die sich durch Zusatz von 6 bis 12 Centig. Dower's Pulver vermeiden lässt. (Glasgow Medical Journal.)

Dr. Young wendet eine Tinctur und einen krystallinischen Stoff aus Agaricus an. Er bestätigt das Obige und findet noch dazu, dass der Husten gemildert, der Schlaf begünstigt und die Körpertemperatur durch dieses Mittel erniedrigt wird. (*Med. Times and Gazette; Louisville Med. News. — American Journal of Pharmacy. Vol. LIV. 4. Ser. Vol. XII. p. 427.*) R.

**Ueber die Einwirkung von Kaliumcarbonat auf Chlorbenzyl und Chlorbenzylen** berichtet J. Meunier: Cannizaro erhielt Benzylalkohol, indem er das Chlorbenzyl mit Kaliumacetat behandelte und das so gebildete Benzylacetat einem langen Kochen mit einer concentrirten Lösung von Kali in Alkohol unterwarf. Diese Darstellung ist jener analog, durch welche Atkinson das Glycol erhält. 1875 vereinfachten Hüfner und Zöller das Verfahren von Atkinson, denn sie erhielten das Glycol unmittelbar, indem sie Kaliumcarbonat auf Bromäthylen einwirken liessen. Diese Betrachtungen führten Meunier auf den Gedanken, dass dies neue Verfahren gut bei der Darstellung von Benzylalkohol angewandt werden könnte. Zu diesem Zwecke erhitze er in einem mit einem Rückflusskühler versehenen Kolben Chlorbenzyl und Kaliumcarbonat im Molecularverhältniss mit 8—10 Theilen Wasser. Nach mehrstündigem Kochen hatte sich die im unteren Theile des Kolbens befindende Fettschicht von Chlorbenzyl auf die Oberfläche der Flüssigkeit erhoben. Man hörte nun auf weiter zu erhitzen und trennte mit Hilfe eines Trichters das so erhaltene Product, um es der Destillation zu unterwerfen. Es wurde das zwischen 200 und 205° Uebergehende gesammelt. Es ist eine farblose Flüssigkeit, die mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure behandelt Benzoesäure giebt und einen sehr deutlichen Geruch nach Bittermandelöl, wenn man Salpetersäure auf sie einwirken lässt.

Verf. dachte daran, die Einwirkung des Kaliumcarbonates auch auf die Producte auszudehnen, die von der Einwirkung des Chlors auf siedendes Toluol herrühren und zwischen 200 und 205° de-



stilliren. Diese Producte sind, wie Lauth und Grimaux zeigten, hauptsächlich aus Chlorbenzylen gebildet. Verf. unterwarf sie der Einwirkung des Kaliumcarbonates in demselben Apparate und unter denselben Bedingungen wie das Chlorbenzyl. Die Einwirkung verfolgte annähernd denselben Gang, aber der Geruch von Chlorbenzyl wich diesmal dem nach Bittermandelöl. Nach beendigter Arbeit wurde die obenschwimmende Schicht getrennt und mit einer concentrirten Natriumbisulfidlösung agitirt, wodurch eine Fällung von weissem Natriumbenzoylsulfid erfolgte. Dieser getrocknete und gewogene Niederschlag ergab annähernd  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Ausbeute. Die Benzoësäure, gegen deren Bildung man fortwährend anzukämpfen hat, wenn man Bittermandelöl gewinnen will, schien sich nur in sehr geringer Menge zu bilden; es blieb nichts übrig als ein wenig unverändertes Chlorbenzylen. (*Bulletin de la Société chimique de Paris. Tome XXXVIII. p. 159.*) C. Kr.

**Bestimmung der adstringirenden Bestandtheile des Weines.** — A. Girard benutzt hierzu ganz reine, aus Hammeldärmen hergestellte Saiten. Die hierfür ausgesuchten Därme werden zunächst sehr sorgfältig gewaschen, mechanisch durch Abschaben von fremden Geweben, besonders den fetthaltigen befreit und der Einwirkung von Alkalien unterworfen. Dann behandelt man sie mit Kaliumpermanganat und schwefliger Säure, dreht sie auf einem Werkstuhle zu Saiten und bleicht sie dann noch einmal mit gasförmiger schwefliger Säure. Das nun bei der Darmsaitenfabrikation in der Regel folgende Poliren mit etwas Oel, unterbleibt, wenn man die Saiten zur Weinuntersuchung verwenden will. Die Stärke der dritten Violine saite ist hierzu die geeignetste; sie ist am leichtesten zu behandeln, von bemerkenswerther Reinheit und absorbirt mit Leichtigkeit, sich stark färbend, die verschiedenen adstringirenden Stoffe, die der Wein enthält, während in der entfärbten von Weintannin befreiten Flüssigkeit alle anderen Bestandtheile: Alkohol, Glycerin, Bernsteinsäure, Weinstein, Gummi etc. unverändert zurückbleiben. Das Verfahren selbst, wie es der Verf. befolgt, um zugleich das Weintannin mit den färbenden Stoffen im Wein zu bestimmen, ist folgendes: Man vereinigt 4 oder 5 Saiten zu einem Bündel und nimmt etwa 1 g. davon, um den Wassergehalt zu ermitteln. Alsdann wiegt man von denselben Saiten eine Menge ab, die zwischen 3 g. für die schwachen und 5 g. für die sehr starken Weine wechselt. Diese abgewogene Menge wird 4 bis 5 Stunden lang in Wasser eingeweicht, hierbei quellen die Saiten auf und können leicht mit der Hand aufgedreht werden. So aufgedreht werden die 5 Därme, aus denen jede Saite dieser Stärke besteht, in 100 C.C. des zu untersuchenden Weines eingetaucht. Der Wein verändert sich sofort und ist gewöhnlich in 24 höchstens 48 Stunden jede Färbung aus der Flüssigkeit verschwunden, so dass ein Zu-

satz von Eisenchlorid keine Reaction mehr darin hervorbringt. Nach zwei- bis dreimaligem Waschen mit dest. Wasser werden die gefärbten, tanninhaltigen Saitenstücke getrocknet, zunächst bei 35 bis 40° in einem flachen Gefässe; dann, wenn sie alle klebende Eigenschaften verloren haben, werden sie, da der Stoff sehr hygroskopisch ist, in ein leicht durch eingeschliffenen Stopfen verschliessbares Glas gebracht, wo ihre Austrocknung bei einer Temperatur, die 100 bis 102° nicht überschreiten darf, vollendet wird. Nach beendigtem Trocknen genügt eine Vergleichung der Gewichte, einerseits der in Arbeit genommenen Saiten, reducirt durch Berechnung auf den trocknen Zustand, und andererseits, dieser nämlichen tanninhaltigen, gefärbten und getrockneten Saiten, um das Verhältniss des Weintannins und Farbstoffs zu erhalten, die im Wein enthalten sind.

Zahlreiche Versuche mit vielen Weinen erwiesen dieses Verfahren als sehr einfach und genauer als die bis jetzt zu gleichem Zweck vorgeschlagenen Verfahrensarten. (*L'Union pharmaceutique*. Vol. XXIII. pag. 346.) C. Kr.

**Convallaria majalis.** — A. Langlebert bespricht die aus der Maiblume gewonnenen therapeutischen Mittel, die neuerdings für die Behandlung von Herzleiden Interesse erregten. Bekanntlich gewann Walz 1830 aus der Maiblume 2 Glycoside, das Convallamarin und Convallarin. 1865 erhielt St. Martin aus derselben Pflanze das Alkaloid Majalin, eine Säure, ein ätherisches Oel, einen gelben Farbstoff und Wachs. Unter dem Einflusse verdünnter Säuren zerlegt sich das Convallamarin in Zucker und Convallaretin, das Convallarin in Zucker und Convallaretin. Die Hauptwirksamkeit der Pflanze scheinen das Convallamarin und Majalin zu besitzen, während Convallarin fast wirkungslos ist.

Schon seit langer Zeit beschäftigt sich die wissenschaftliche Welt mit der *Convallaria majalis*, die bei den russischen Bauern von jeher für ein untrügliches Mittel gegen die Wassersucht gilt. Cazin probirte ihre Blüten in Latwergen und erhielt reichliche Entleerungen, die Wurzel bewirkte Erbrechen und Stuhlgang. Schultze bereitete ein spirituöses, bitteres, abführendes Extract aus den Blüten, das er in Gaben von 2 g. verordnete.

Wouters, Peyrille, Cartheusen, Klein gewannen aus der *Convallaria* ein dem Scammonium und der Aloe ähnliches Abführmittel.

Bis dahin war die Einwirkung auf das Herz nicht geahnt worden. Neuerdings stellte Professor G. Séé Versuche an, aus denen hervorgeht, dass jeder angewandte Theil der Pflanze eine von dem anderen etwas verschiedene Wirkung zeigt. Nach Versuchen mit den Blüten, Stengeln, Blättern und Wurzeln, wurden die besten Resultate mit dem wässerigen Extracte erlangt, das aus den Blüten und Stengeln der *Convallaria majalis* unter Zusatz

eines Drittels ihres Gewichtes von Wurzeln und Blättern bereitet worden war. Dieses Extract, zum grössten Theile von seinem harzigen, abführenden Principe befreit, ist von fester Consistenz, glänzend schwarz, sehr bitter schmeckend, in jeder Menge in Wasser und Alkohol löslich, angenehm und anhaltend riechend. Es dient zur Darstellung eines gewürzten Syrups, der rein bitter und ohne Nachgeschmack ist; ein Esslöffel voll davon enthält 50 Centig. des Extractes. Unter dieser Form und in Gaben von 2 bis 4 Esslöffeln wird das Mittel bei der Behandlung von Herzleiden gegeben. Das Convallamarin wurde von Hardy in amorphem Zustande erhalten, indem er nach Dragendorff's Verfahren den angesäuerten wässrigen Extract der Pflanze zuerst mit Alkohol und dann mit Chloroform oder Amylalkohol behandelte. Dieses Mittel besitzt eine Wirksamkeit, die mit jener des reinen Digitalins zu vergleichen ist.

Um die für den Menschen passenden Dosen des Extractes aufzufinden, wurden von G. Sée, der ihm als Medicament grosse Bedeutung beilegt, die sorgfältigsten Versuche bei Thieren mit kaltem Blute angestellt und dieselben bei Thieren höherer Ordnung wiederholt. Dann wurde durch annähernde Berechnung, basirt auf das Körpergewicht, die passende Dosis bei Herzleiden auf 1 bis 2 g. des Extractes festgestellt. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXIII. pag. 337—340. Bull. de Thér.*) C. Kr.

**Behandlung von Augenleiden mit warmem Wasser.** — Dr. L. Connor wurde durch die bei anderen Leiden erlangten guten Erfolge mit Anwendung von warmem Wasser dazu veranlasst, dasselbe auch bei Augenleiden zu versuchen. Die Anwendung von Reizmitteln gegen die vielfachen Leiden der Conjunctiva stützt sich auf die theoretische Ansicht, dass mit Hülfe dieser Mittel man einen Blutzuffluss bewirkt, der die Entzündungsproducte wegführt und die Bildung gesunder Gewebe begünstigt. Aber ausser dieser heilsamen Wirkung auf den Kreislauf haben die Reizmittel gefährliche Wirkungen auf die Elemente des Zellengewebes, die nach Ansicht des Verf. durch Anwendung von heissem Wasser vermieden werden. Dasselbe bewirkt bei der Bindehaut des Auges nicht nur eine Contraction der Gefässe, sondern verzögert und verhindert selbst die Eiterung, indem es sich der Wanderung der Blutkörperchen widersetzt. Das heisse Wasser wird als Douche angewendet und soll seine Temperatur so sein, dass man die Hand gut darin leiden kann. Die Anwendung soll 2 Minuten dauern und hat dreimal täglich oder auch öfter je nach dem Sitz und Grade der zu bekämpfenden Entzündung und dem zu erzielenden Erfolge zu geschehen.

Verf. berichtet über verschiedene Fälle, die für die Brauchbarkeit dieses Mittels sprechen: bei heftigen und chronischen Leiden

der Conjunctiva, ebenso wie bei Entzündungen der Horn- und Regenbogenhaut. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXIII. p. 309. Le Spérimentale.*) C. Kr.

**Amerikanischer Moschus** wird von R. Fairthorne mit Vortheil an Stelle des theuren echten Moschus in der Parfümerie benutzt. Das von der kanadischen Bisamratte herrührende Product, wird von Negern auf den Markt gebracht und zu dem mässigen Preise von 50 bis 75 Cent. das Paar Drüsen verkauft. Durch ein 1 bis 2 Wochen dauerndes Maceriren von 10 bis 12 in kleine Stücke zerschnittenen Drüsenpaaren mit 4 g. gelöschtem Kalk in  $\frac{1}{2}$  Liter Alkohol erhält Verf. eine Tinctur, die mindestens dreimal so stark ist, wie die allgemein gebräuchliche Moschustinktur und die er seit Jahren zur Herstellung eines feinen Kölnischen Wassers von köstlichem Geruche benutzt. (*L'Union pharmaceutique. Vol. XXIII. p. 301. Journ. de pharmacie d'Alsace-Lorraine.*) C. Kr.

### Anwendung von Wasserstoffhyperoxyd in der Chirurgie.

Péan und Baldy haben, angeregt durch die Mittheilungen von Bert und Regnard,<sup>1</sup> im Hospital St. Louis eine Reihe von Versuchen angestellt. Die erhaltenen Resultate wollen sie mittheilen, obgleich sie sich nicht verhehlen, dass noch manche zu erledigende Frage aufgeworfen werden kann.

Wasserstoffhyperoxyd, je nach den Fällen mit dem zwei- bis sechsfachen seines Volums Sauerstoff angewandt, scheint geeignet, mit Vortheil den Alkohol und die Carbonsäure in der Chirurgie zu ersetzen. Es kann äusserlich angewandt werden zum Verbinden von Wunden und bei Geschwürbildungen jeder Art, bei Injectionen und innerlich bei einer gewissen Zahl Operirter. Die erlangten Resultate sind sogar bei grossen Operationen zufriedenstellend. Nicht nur frische, sondern auch alte und selbst mit vom kalten Brande ergriffenen Theilen bedeckte Wunden vernarben rasch. Die Vereinigung der Amputationswunden durch das erste Heilbestreben der Natur, scheint sehr durch diese Art des Verbindens begünstigt zu werden. Das allgemeine, sowie das Localbefinden, werden vortheilhaft beeinflusst, auch wird das Wundfieber sehr gemildert. Die Vortheile des Wasserstoffhyperoxydes gegenüber dem Carbonsäurewasser bestehen im Fehlen jeder giftigen Wirkung, sowie in seiner Geruchlosigkeit und in der Schmerzlosigkeit seiner Anwendung. Ausser den chirurgischen Wunden sind die Affectionen, die am günstigsten durch das Wasserstoffhyperoxyd beeinflusst werden: Geschwürbildungen aller Art, tiefe Eiterbeulen, übelriechende Nasengeschwüre und eiterige Harnblasenentzündung. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 363.*) C. Kr.

1) Vergl. Archiv der Pharmacie. October 1882. Seite 782.

**Ueber zwei neue antiseptische Mittel: glycerinborsaureres Calcium und Natrium** berichtet Dr. Le Bon: beide wirken ebenso kräftig wie Carbolsäure, ohne jedoch im geringsten giftig zu sein.

Zur Darstellung des ersteren erhitzt man gleiche Theile Calciumborat und Glycerin mit einander auf ungefähr 160°, indem man anhaltend umrührt und so lange fortfährt, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf einer Glasplatte eine farblose, spröde, durchsichtige Perle giebt. Giesst man nun die Flüssigkeit auf eine Metallplatte aus, so erhält man beim Erkalten eine durchsichtige, glasartige, leicht zerbrechliche Masse; ihre Stücke müssen, während sie noch heiss sind, in eine gut verschliessbare trockne Flasche gebracht werden. Das glycerinborsaurere Natrium gewinnt man in derselben Weise, indem man nur das Calciumborat durch Borax ersetzt. Nimmt man hierzu geschmolzenen d. h. wasserfreien Borax, so rechnet man auf 100 Thle. desselben 150 Thle. Glycerin.

Beide Körper besitzen analoge Eigenschaften, schmelzen bei ungefähr 150°; an der Luft ziehen sie rasch Feuchtigkeit an, indem sie ihr gleiches Gewicht Wasser absorbiren. Wasser und Alkohol können ihr doppeltes Gewicht Glycerinborat auflösen. Selbst in verdünnten Lösungen wirken sie sehr kräftig antiseptisch und sind vollständig geruchlos.

Verf. verwendet besonders das glycerinborsaurere Natrium, das ihm in therapeutischer Hinsicht dem glycerinborsauren Calcium überlegen schien. Auf es bezieht sich deshalb auch hauptsächlich das noch weiter hier Mitgetheilte.

Glycerinborsaures Natrium besitzt als Antisepticum der Carbolsäure gegenüber den Vorzug, in jedem Verhältniss in Wasser löslich zu sein und sich selbst in concentrirten Lösungen vollkommen unschädlich zu verhalten, so dass man es ohne Nachtheil selbst bei empfindlichen Organen, wie das Auge, anwenden kann. Man benutzt es mit Vortheil als Desinfectionsmittel, sowie zum Conserviren von Fleisch und Nahrungsmitteln. So langte Fleisch, das Verf. mit einem einfachen Firniss von glycerinborsaurem Natrium bedeckt hatte, ebenso frisch am La Plata an, wie es abgeschickt worden war.

Zu Einspritzungen eignet es sich auch sehr gut und besonders zum Ersatz der Carbolsäure bei Wundverbänden. Seine Lösungen werden durch das Verdunsten nicht fest, die Verbände brauchen daher nicht öfter erneuert zu werden. Eine Lösung mit 10% und selbst schon mit 5% genügt für antiseptische Zwecke. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. p. 353.*) C. Kr.

**Ueber Magensaft** sagt P. Chapoteaut, er habe, um ihn zu gewinnen, die Mägen von frischgeschlachteten Hammeln rasch aus-

gewaschen die Verdauungsdrüsen schnell separirt und auf einem feinmaschigen Metallsiebe sorgfältig zu Brei gequetscht; das Verdampfen dieses Breis auf Glastafeln bei einer Temperatur von 50° giebt einen trockenen, aus faserigen Theilen gebildeten Rückstand von Magensaft und Fettstoffen, die man durch wasserfreien Aether entfernen kann, ohne sein Verdauungsvermögen zu stören. Das so erhaltene Product wird mehrmals mit destillirtem Wasser (100 g. auf 3 Liter) behandelt, es löst sich und hinterlässt hierbei einen aller Digestivkraft beraubten Rückstand. Die Lösung giebt ein Pepsin, das sein dreitausendfaches Gewicht Fibrin löst. Wird diese Lösung mit verdünnter Schwefelsäure gesättigt, so fällt man einen weissen pulverförmigen Körper, der wohl den wirksamen Theil des Magensaftes bildet.

Nach Verlauf von 5 bis 6 Minuten, in Gegenwart von Milchsäure (10 bis 12 Tropfen auf 50 C.C. Wasser) verwandelt dieser Stoff in minimaler Menge kalt das Fibrin und Fleisch in Muskelfibrin um und peptonisirt sie bei 60°. Die Alkalien lösen den Stoff auf, Säuren schlagen ihn wieder nieder, indem sie ihn nach und nach seine Eigenschaften verlieren lassen. Wasser löst davon etwa 2 g. pr. Liter. Die wässerige Lösung dieses eiweissartigen Stoffes ist bei 100° nicht zum Gerinnen zu bringen, verliert jedoch bei dieser Temperatur ihre auflösende Eigenschaft. Lösungen von Kalk, Baryt, und Bleiacetat fällen die Lösung. Er übt keinen Einfluss auf das polarisirte Licht aus. Sein Gehalt an Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff zeigt eine Zusammensetzung, die der der Eiweisskörper sehr nahe steht. Dieser Körper, dessen Zusammensetzung Verf. noch vollständiger festzustellen gedenkt und den er glaubt, Pepsin nennen zu müssen, findet sich in dem Magensaft als Kalisalz zu gleicher Zeit mit einem anderen Albumin ohne auflösende Eigenschaften in Bezug auf Blutfibrin und einer Fettsäure, von der die sauren Eigenschaften des Magensaftes herrühren. Diese hat übrigens für sich keine auflösende Kraft; in der Kälte kann sie das Pepsin nicht aus seiner Kaliverbindung verdrängen und selbst bei 50° ist ihre Einwirkung sehr schwach. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 352.*) C. Kr.

### Künstliche Färbung einer Chinarinde mit Ammoniak.

Thomas und Guignard hatten eine rothe Chinarinde zu untersuchen, die in ihrem faserigen Theile strohgelb und in ihrem porösen Theile schön rothgefärbt war. Die Untersuchung, ob der Verdacht, dass diese Rinde mit Campeche- oder Fernambukholz gefärbt worden, begründet sei, wurde auf bekannte Weise mit Hilfe von Magnesia und gleichzeitigen vergleichenden Versuchen mit einer unzweifelhaft echten rothen Chinarinde ausgeführt und dabei ein negatives Resultat erhalten.

Ammoniak, geschickt benutzt, ermöglicht, gewöhnliche gelbe Chinarinde in schöne rothe Rinde umzuwandeln. Zu Untersuchung der verdächtigen Rinde wurde nun eine Probe davon, sowie eine von der Musterrinde und zu gleicher Zeit eine von einer gelben Chinarinde mit dest. Wasser kalt und kochend behandelt. Die Normalrinde gab fast farblose Flüssigkeiten, die auf Zusatz von Ammoniak eine röthliche Färbung annahmen. Dagegen wurden von der verdächtigen Rinde, sowohl durch Maceration, wie durch Infusion, Flüssigkeiten erhalten, die durch einen Ammoniaküberschuss stark roth gefärbt waren. Bei einem Maceriren von 10 g. der China mit 150 C.C. Wasser während 2 Stunden war die Färbung schon sehr stark und zeigte einen sehr bemerkenswerthen Unterschied von der kaum beachtenswerthen Färbung, die mit der Normalrinde unter gleichen Umständen erhalten wurde. Die gelbe Chinarinde gab mit einigem Wechsel der Farbe beinahe dieselben Resultate. Diese Färbung bildet sich übrigens mit allen Alkalien. Sie entwickelt sich nicht sofort und braucht bis 2 Minuten, um ihr Maximum zu erreichen. Die unter diesen Bedingungen beobachtete rothe Färbung beruht auf der Umwandlung der Chinagerbsäure in Chinarothe und in Glycose durch den Einfluss der Alkalien. Genau dieselbe Einwirkung vollzieht sich bei der künstlichen Färbung der Rinde mit Ammoniak. Da hierbei die Einwirkung eine sehr vorsichtige ist, so bleibt noch viel Chinagerbsäure zurück; ihre Anwesenheit verursacht die Färbung der von der verdächtigen rothen China erhaltenen Flüssigkeiten. Nun wurden die verdächtige und die Normalrinde mit siedendem Wasser unter gleichen Bedingungen behandelt und dann die so erhaltenen Flüssigkeiten kalt filtrirt und mit frischbereitetem Nessler'schen Reagens untersucht. Die Normalchinarinde gab einen weissen Niederschlag, gleich jenem, den man mit den Chinaalkaloiden erhält. Dagegen wurde von der verdächtigen Rinde ein Niederschlag erhalten, der eine ausgesprochen braunrothe Farbe besass, genau dieselbe, wie sie Ammoniak giebt.

Der Niederschlag eines Chinaalkaloides mit Platinchlorid ist um so grösser, wenn ein Ammoniaksalz zugegen ist. 1 g. Chlorplatinat von Chinin (oder Isomeren) enthält 0,168 g. Platin; 1 g. Chlorplatinat von Cinchonin (oder Isomeren) enthält 0,178 g. Platin. Es würde also bei einer Chinarinde, die von beiden Alkaloiden oder ihren Isomeren enthält, in dem gebildeten Chlorplatinat ein Platingehalt zwischen diesen beiden Zahlen sich vorfinden müssen. Chlorplatin-Ammonium giebt pro g. = 0,441 g. Platin. Man durfte vermuthen, dass bei einer so grossen Differenz eine bemerkenswerthe Vermehrung des Platins sich dann finden müsse, wenn beim Färben der Chinarinde eine, wenn auch verschwindend kleine, Ammoniakmenge in der Rinde zurückgeblieben war. Es wurden 100 g. von den beiden Rinden 12 Stunden in 250 C.C. mit Salzsäure angesäuertem Wasser macerirt,  $\frac{1}{4}$  Stunde lang gekocht, erkalten lassen

und filtrirt. Nach 2 gleichen neuen Abkochungen mit angesäuertem Wasser wurden die Flüssigkeiten vereinigt, auf dem Wasserbade soweit verdampft, dass ein Volum von 60 C. C. übrig blieb, mit Thierkohle entfärbt, sodann die Flüssigkeit mit einem Ueberschusse von Platinchlorid behandelt und ein gleiches Volum Alkohol zugesetzt; nach 24 Stunden wurde der Niederschlag gesammelt, ausgewaschen und bei 100° getrocknet.

1 g. von einem jeden der Niederschläge wurde in einem tarirten Tiegel eingeäschert. Von der Normalchinarinde wurden 0,174 g. Platin erhalten, welche Zahl zwischen 0,168 und 0,178 liegt. Aus der verdächtigen Chinarinde wurden dagegen 0,220 g. Platin erhalten. Da diese Zahl grösser als 0,178 der grössten Menge Platin, welche der Chlorplatinniederschlag eines Chinaalkaloïdes geben kann, so ist hierdurch die Anwesenheit von Ammoniak in der verdächtigen Chinarinde bestimmt nachgewiesen. (*Répertoire de Pharmacie. Tome X. pag. 337.*) C. Kr.

**Ueber eine Bleivergiftung aussergewöhnlicher Art** berichtet Professor Augier.

Die 62jährige Constanze L. litt seit 15 Monaten an fortwährend zunehmender Lähmung der oberen Extremitäten, ohne Schmerzen in den ergriffenen Gliedern. Zwei sie behandelnde Aerzte konnten die Natur des Uebels nicht auffinden.

Verf. constatirte eine vollständige Lähmung der Muskeln der Hände, Arme und Schultern, so dass die Kranke weder allein essen noch sich ankleiden konnte. Bei genauer Untersuchung wurde ein bläulicher sehr dunkler Rand am Zahnfleisch aufgefunden und durch weiteres Nachforschen entdeckt, dass die Kranke sich ihr Haar seit 5 Jahren schwarz färbte und hierbei ein cosmetisches Mittel benutzte, welches Professor Schmitt untersuchte und nachwies, dass es ein in Aether unlösliches Bleipräparat enthielt, das ihm die Eigenschaft verlieh, die Haare schwarz zu färben, aber nicht gefahrlos ist. Sofort wurden die Haare gereinigt und besserte sich das Befinden der Kranken rasch in Folge von Schwefelbädern, Einnehmen von Jodkalium und Elektrisiren. Die Lähmung verschwand nach und nach vollständig, sobald einmal die fortdauernde Erneuerung der Vergiftung aufhörte, die von der Kranken mit beklagenswerther Hartnäckigkeit fortgesetzt worden war, indem sie sich noch während ihrer Krankheit die Haare färben liess.

Verf. erwähnt diesen Fall besonders, weil er zeigt, wie sehr der Arzt darauf gefasst sein muss, dass das Blei unter den verschiedensten Formen und Umständen seinen Weg in den Organismus findet. (*Journal des Sciences médicales de Lille. Tome IV. pag. 665.*) C. Kr.

**Ueber die Verwendung von Steinöl als Heizmaterial** berichtet Gulishambarof. — Im Kaukasus benutzt man die



Destillationsrückstände als Brennmaterial, da sie zu keinem andern Gebrauche geeignet sind und man sich ihrer doch entledigen muss. Bis 1874 hatten diese Rückstände gar keinen Werth; 1875 jedoch fing man an, sie zu dem Spottpreise von 8 Pfennigen für 100 Kilog. zu verkaufen; 1876 hob sich der Preis auf 40 Pfennige und 1879 auf 1,60 Mark, während die rohe Naphta nur 24 Pfennige kostet. Man musste darauf denken, letzteren Stoff zu brennen, weil man von ihm mehr hat, als man für die Darstellung von Beleuchtungsöl braucht und sein Preis immer abnimmt. Man hielt allgemein die rohe Naphta für gefährlich wegen ihrer Explosibilität; wenn man sie jedoch nur während einiger Tage an der Luft stehen lässt, so verflüchtigen sich alle ätherischen Oele. Der eintretende Gewichtsverlust beträgt etwa 15 %; man kann die Naphta dann mit einem brennenden Holze berühren, ohne dass sie sich entzündet.

Auf der Eisenbahn von Balachanskoi werden die Locomotiven mit Naphta geheizt, die man in die Tender füllt, wie sie aus den Quellen kommt, ohne dass jemals ein Unfall damit stattfand. Die Naphta veranlasst keine spontanen Explosionen wie gewisse Steinkohlen. Wenn man eine zur Rothgluth erhitzte Kugel in ein Bassin mit Naphta wirft, so bildet sich nur Dampf. Die Naphta entwickelt als Brennmaterial die meiste Hitze und enthält weder Schwefel noch andere schädliche Stoffe. Man kann 90 % ihrer theoretischen Heizkraft gewinnen, während man aus festem Brennmaterial davon nicht mehr als 60 % erlangt. 1 Kilog. Naphta ersetzt  $2\frac{1}{2}$  Kilog. Steinkohle.

1859 zweifelte man in Russland an der Möglichkeit, Naphta als Brennmaterial zu verwerthen. Heute bereits wird auf allen Schiffen des caspischen Meeres ausschliesslich mit Naphta geheizt. Die auf der Eisenbahn von Baku nach Balachan gemachten Versuche zeigen, dass 1 Kilog. Naphta  $8\frac{1}{2}$  Kilog. Holz ersetzt, obgleich die Theorie nur ein Verhältniss der Heizkräfte von 3 : 1 annimmt.

Die Verwendung der Naphta ist sehr bequem, besonders bei den Locomotiven; man kann die Verbrennung sehr leicht reguliren; die Feuerroste halten viel länger wegen der Abwesenheit von Schwefel, es giebt keine Asche, keinen Rauch, keine Funken und die Arbeit des Heizers ist bedeutend vereinfacht. (*Journal de Pharmacie et de Chimie. Série 5 Tome 6. pag. 309; Société des ingenieurs civils.*)

---

## C. Bücherschau.

---

Commentar zur Pharmacopoea Germanica editio altera.  
Herausgegeben von Dr. Hermann Hager. Mit zahlreichen in  
den Text gedruckten Holzschnitten. Berlin 1882. Verlag von  
Julius Springer. Preis à Lieferung 2 Mark.

Fast gleichzeitig mit der neuen Pharmakopöe erschien auch die erste Lieferung von Hager's neuem Commentar; es kann angenommen werden, dass Viele zuerst nach Hager und dann erst nach der Pharmakopöe gegriffen haben, so sehr ist man in pharmaceutischen Kreisen bereit, Alles, was von Hager kommt, als erwünscht und zeitgemäss willkommen zu heissen. Es wird auch Jeder von dem fast überreichlich Gebotenen ganz befriedigt sein; freilich, ein gut Stück Geld muss man wieder parat halten, und wahrscheinlich wird deshalb auch Mancher, wenn er an die noch in Aussicht stehenden 2 oder 3 Lieferungen vom Ergänzungsband zur „Pharmac. Praxis“ denkt und den etwas orakelhaften Avis: „der Commentar erscheint in 2 Bänden in Lieferungen à 2 Mark“ mit dem Umstande in Vergleich zieht, dass die erste Lieferung nur bis Acidum hydrochloricum reicht — meinen, dass ein Commentar zur Pharmakopöe nicht grade eine pharmaceutische Chemie und ein Lehrbuch der theoretischen Chemie zu sein brauche.

Die Anwendung des Stoffes ist die vom vorigen Commentar her bekannte, es hat aber Alles ein, wenn man so sagen darf, practischeres Aussehen bekommen und man orientirt sich in Folge dessen viel leichter. Dass jeder einzelne Artikel eine treffliche Bearbeitung erfahren hat, braucht nicht besonders erwähnt zu werden, es ist auch zu jedem Artikel ein neuer Abschnitt gekommen: „Kritik.“ Die Bemerkung mag nochmals gestattet sein, dass der Verf. öfters sehr weit geht. Der erste Artikel im Commentar, „Acetum“, umfasst nicht weniger als 17 Seiten, davon kommen 7 auf die Prüfung des Essigs und eine ganze Seite auf den Nachweis von „entfernten Arsenspuren“ im Essig.

Verf. rügt, dass die Pharmakopöe das Vorkommen von Arsen im Essig unberücksichtigt gelassen habe. Man fragt sich, wie kommt denn eigentlich Arsen in den Essig? Arsenik „kann“ vorhanden sein, heisst es auf Seite 10, wenn der Essig aus Holzessig bereitet wurde; man sucht also unter Acet. pyrolignos. nach der „entfernten Arsenspur“, findet aber keine Spur davon und erst auf Seite 36 unter Acid. acetic. wird erwähnt, dass die Essigsäure möglicherweise mit einer mehr oder minder entfernten Spur von Kakodyl verunreinigt ist, wenn zur Abscheidung der Essigsäure aus dem Natriumacetat eine arsenhaltige Schwefelsäure Verwendung fand! Wie soll es nun mit der entfernten Arsenspur bei solchem Essig gehalten werden, der im Haushalte consumirt wird? Früher pflegte der verehrte Verf. zu sagen, es sei ein Unstand, wenn der Apotheker die Nahrungs- und Genussmittel mit pharmaceutischen Augen beurtheile; wie viel Essig mag aber wohl zu Saturationen als Arzneimittel und wie viel im Haushalt als Genussmittel verbraucht werden!

Der Commentar erscheint im Verlag von F. Springer in Berlin; dass er also auch in seiner äusseren Ausstattung, in Druck, Papier und Illustrationen vorzüglich ist, ist selbstverständlich.

Dresden.

G. Hofmann.

Hager's Untersuchungen. Ein Handbuch der Untersuchung, Prüfung und Werthbestimmung aller Handelswaaren, Natur- und Kunsterzeugnisse, Gifte, Lebensmittel, Geheimmittel etc. Zweite umgearbeitete Auflage, herausgegeben von Dr. H. Hager und A. Gawalowski. Vierte Lieferung. Leipzig, 1882. Ernst Günther's Verlag.

Zunächst wird der Artikel „Barium“ zu Ende geführt und dann über „Strontium“ alles Nothwendige gesagt, den ganzen übrigen Raum der vorliegenden Lieferung füllt das „Calcium“ aus. Bei dem phosphorsauren Kalk wird Gelegenheit genommen, auf die natürlich vorkommenden Roh-Phosphate und die Industrie-Phosphate näher einzugehen; eine sehr erschöpfende Behandlung findet ferner der kiesel-saure Kalk (Mörtel und Cement).

Die Anordnung des Stoffes in dem Werke ist öfters eine sehr wenig übersichtliche, wie dies beispielsweise bei dem umfangreichen Artikel „Calcium“ recht bemerkbar wird und macht ein recht sorgfältig gearbeitetes und reichhaltiges Register ebenso wünschenswerth, wie dringend nöthig. Aber — wann? wird dieses Register erscheinen!

Von dem auf „circa“ 15 Lieferungen berechneten Werke sind seit Juni vorigen Jahres erst 4 ausgegeben worden; ein etwas schnelleres Tempo könnte denn doch angeschlagen werden. Ueberdies — je langsamer es vorwärts geht, um so abgeschmackter erscheint der jedem Heftumschlag aufgedruckte freundliche Ukas: „Die Abnahme der ersten Lieferung verpflichtet zum Bezug des ganzen Werkes.“

Dresden.

G. Hofmann.

Handbuch der allgemeinen Waarenkunde für das Selbststudium, wie für den öffentlichen Unterricht. Zweite Auflage, neu bearbeitet von Dr. Karl Seubert, Privatdocent der Chemie an der Universität Tübingen. 1. u. 2. Lieferung. Stuttgart, Verlag von F. Maier, 1882. Erscheint in circa 10 Lieferungen, Preis à Lief. 1 Mark.

Seubert's Handbuch der allgemeinen Waarenkunde, obgleich in erster Linie für den Kaufmann bestimmt, war doch schon in seiner ersten Ausgabe auch bei den Apothekern ein sehr beliebtes Werk. Die ursprünglichen Herausgeber, die Professoren Karl und Moritz Seubert in Karlsruhe sind inzwischen verstorben, der Bearbeiter der neuen Auflage lässt sich aber von denselben Gesichtspunkten, von denen die ersten Verfasser ausgingen, leiten, ohne dabei natürlich die nothwendig gewordenen Verbesserungen, Ergänzungen und Erweiterungen zu vergessen, und so wird es nicht fehlen, dass sich das Buch zu den alten noch viele neue Freunde erwirbt. Dem Apotheker ist ein Werk, wie das angezeigte, nicht absolut nothwendig, nützlich wird es ihm aber auf alle Fälle sein; er findet darin Vieles ausführlich behandelt, was in pharmaceutischen Werken nur kurz angedeutet wird (als Beispiel die Artikel: gebrannte Thonwaaren, Glas, Eisen), er findet auch mancherlei, was recht wohl in die pharmaceutischen Werke hinein-

passte, aber dennoch dort meist vergeblich gesucht wird, zum Beispiel Tabellen, welche die Ermittlung des specifischen Gewichts ermöglichen aus den Angaben der häufiger gebrauchten Aräometer, nämlich der von Beaumé, Twaddle, Brix und Beck für Flüssigkeiten, schwerer als Wasser, und derjenigen von Beaumé, Brix, Beck und Cartier für solche, die leichter als Wasser sind.

Druck und Papier des Werkes sind sehr gut.

Dresden.

G. Hofmann.

---

Die Chinarinden in pharmakognostischer Hinsicht, dargestellt von F. A. Flückiger, mit VIII lithographirten Tafeln. Berlin 1883. R. Gärtner, Verlagsbuchhandlung (H. Heyfelder.)

Unter diesem Titel ist vor Kurzem ein, namentlich durch 8 schöne Tafeln vermehrter, Abdruck des Capitels Chinarinden aus des Verfassers Pharmacognosie des Pflanzenreichs erschienen, der, nach seiner Reichhaltigkeit wie trefflichen Ausstattung, eine werthvolle und schöne Bereicherung unserer pharmakognostischen Literatur ausmacht.

Orientirt wie wenige vor ihm und augenblicklich sicher der orientirteste auf pharmakognostischem Gebiet ist der gelehrte Verfasser in dem vorliegenden Werke bemüht, uns ein klares Bild der Entwicklung des Handels der Chinarinden, sowie der biologischen, morphologischen und anatomischen Verhältnisse derselben zu geben: — mit einem Worte den gegenwärtigen Stand unserer Kenntnisse auf diesem wichtigen Gebiete festzustellen. Es ist bei so umfangreicher Literatur keine kleine Aufgabe, sich ein klares Urtheil zu bilden und nur wer mitten in der Bearbeitung der betreffenden Frage selbst steht, wird eine allzeit competente und wirklich gewichtige Ansicht zu äussern im Stande sein. Das Gebiet der Chinarinden zeichnete sich aber von jeher durch eine sprüchwörtliche Unklarheit und Verworrenheit aus, welche Verworrenheit durch die in den letzten Jahren sich häufende Literatur, mit welcher an Umfang nur die des Chlorophylls und der Albuminate concurriren kann, kaum gehoben, eher hie und da vermehrt worden ist. Man fand über Chinarinden in den Lehrbüchern die widersprechendsten Ansichten ausgesprochen, sodass es jedem, der gezwungen war, vor Schülern dieses Capitel zu erörtern, geradezu unmöglich wurde, in wenigen präzisen Worten das Wissenswerthe zusammenzufassen. Auch heut' ist diese Verwirrung, die namentlich den systematischen Theil der Cinchonon betrifft und durch das ebenso hier wie bei Rubus, Rosa, Salix und andern zum Leidwesen der so gern scharf diagnosticirenden Systematiker reich entwickelte Bastardirungsbestreben hervorgerufen wird, nicht gehoben, aber so klare Darstellungen, wie sie Fl. hier giebt, sind wohl angethan, eine Orientirung auch für den Anfänger sehr erheblich zu erleichtern. Die Systematik der artenreichen Gattung Cinchona ist ja in letzter Zeit überhaupt entschieden in den Hintergrund gedrängt worden, seit wir wissen, dass die richtigen Rinden nur von einigen wenigen Species stammen, die zunehmende, leicht zu übersehende Cultur der Chinabäume erleichtert zudem die Orientirung hier wesentlich. Diese schwierigen systematischen und handelsgeographischen Verhältnisse sind den neueren Forschungen entsprechend hier in sehr ansprechender und übersichtlicher Form von Fl. dargestellt worden.

Der Herr Verfasser behandelt nach einander die Abstammung (§ 1), die wichtigsten Arten (§ 2), die die China cuprea liefernden Remijieu (§ 3), über die wir durch Triana vor noch gar nicht langer Zeit Zuverlässiges erfahren haben, die Heimath und Cultur der Chinarinden (§ 4 u. 5), die Einsammlung derselben (§ 6), Morphologie und Anatomie (§ 7 u. 8), die Handelsorten (§ 9), die China cuprea und die unechten Rinden (§ 10 u. 11) und die Handelsstatistik (§ 12). Die nächsten Paragraphen sind den Alkaloiden, ihrer Bestimmung und

Fabrikation gewidmet (§ 13—15). Den Beschluss macht eine sehr eingehende Darstellung der Geschichte der Chinarinden bis auf unsere Zeit, die so anregend geschrieben ist, dass sie jedermann interessiren wird. Meisterhaft ist auch die Darstellung der Handelsverhältnisse und des anatomischen Baues der Rinden. Die Tafeln bringen neben einigen, anderen Werken entnommenen Zeichnungen eine Reihe schöner Originalabbildungen, von denen besonders die der *Cinch. succirubra*, die jetzt (Ph. germ. edit. alt.) officinell wird, sowie die des Querschnittes der *Cuprea* von Interesse ist.

In einer anonymen Notiz (in No. 91 der *Pharmac. Zeit.*) wurde darauf hingewiesen, dass Berg, der Schöpfer der Anatomie der Chinarinden, von mir bei der Besprechung von Fl's Chinarinden (in No. 90) nicht genügend gewürdigt worden sei. Es mag dies sein; doch liegt darin nicht ein Verkennen der Bedeutung Berg's, auf dessen schöpferische Arbeiten ich wiederholentlich (z. B. in No. 10, (1881) der *Pharm. Zeit.*) und erst kürzlich noch auf der General-Versammlung auf das Nachdrücklichste aufmerksam gemacht habe. Berg, der zum ersten Male den Versuch machte, eine pharmakognostische Histologie zu schaffen, wird, wie ich glaube, so allgemein, und gerade in Fachkreisen am besten, gewürdigt — in Bezug auf seine meisterhaften Abbildungen officineller Pflanzen ist er bis jetzt von Niemand übertroffen worden, — sein historisches Verdienst ist so über jeden Zweifel erhaben, dass es hier weniger verschlägt als anderwärts, wenn man darauf aufmerksam macht, dass wir nun aber doch weiter gekommen sind als er. Wäre es doch ein trauriges Zeichen, wenn die Wissenschaft stille stünde! — Dass wir weiter gekommen sind und über Berg hinaus, beweist die Flückiger'sche Pharmacognosie und der daraus gemachte Abdruck über die Chinarinden schlagend: die Fülle werthvoller Thatsachen und neuer Gedanken belehrt uns, dass die Forschung in den letzten 20 Jahren nicht müßig gewesen ist.

A. Tschirch.

Vierteljahresberichte über die gesammten Wissenschaften und Künste, über Handel, Landwirthschaft, Industrie und Erfindungen. Unter Mitwirkung von hervorragenden Gelehrten und Fachmännern, herausgegeben von Richard Fleischer. Erster Band. Mit ausführlichem Register. Berlin, 1882. Verlag von Gustav Hempel (Bernstein und Frank). 416 S. in gr. 8. Preis eines Bandes: 8 Mark.

„Vielen wichtigen Fortschritten in den Wissenschaften, neuen Entdeckungen, Kunstleistungen und den wirthschaftlichen Fragen der Gegenwart“, so leitet der Herausgeber sein neues Unternehmen ein, „stehen oft Gelehrte und Gebildete unwissend gegenüber, da der Einzelne in seinem engeren Berufskreise wenig oder gar nichts von dem Leben und Schaffen in anderen Fächern kennen lernt, und weil es ihm bis jetzt unmöglich war, ein Gesamtbild von denselben sich zu erwerben.

Es werden deshalb die „Vierteljahresberichte“, denen die Aufgabe gestellt ist, die Nation tiefer in die Werkstätten der Wissenschaften und Künste und in die wirthschaftlichen Fragen und Krisen der Zeit einzuführen, von besonderem Werth sein, umso mehr als eine grosse Reihe berühmter Fachautoritäten diesem Werke ihre Mitwirkung ständig oder zeitweilig zugesagt hat.

Die „Vierteljahresberichte“ werden fortlaufend eingehende Schilderungen über die wichtigsten Vorgänge in allen Berufszweigen bringen, um das Wissen des Einzelnen und der Gesamtheit zu bereichern und die Wissenschaften immer mehr in den Mittelpunkt des nationalen Lebens zu führen.

Der Herausgeber dieser „Vierteljahresberichte“, den Lesern des Archivs durch seine „Deutsche Revue über das gesammte nationale Leben der Gegenwart“ (siehe Archiv d. Pharmie 1877, 11, S. 285) schon vortheilhaft bekannt, bietet uns in dieser neuen Publikation ein Werk, das zweifelsohne für Jedermann, sei er Gelehrter, Künstler, Beamter oder Geschäftsmann, vom grössten Interesse zu werden verspricht. Ein Blick auf das Inhaltsverzeichnis dieses ersten Bandes dürfte die ausserordentliche Vielseitigkeit des hier Gebotenen zur Genüge erkennen lassen: Physik, von Prof. Dr. von Zech in Stuttgart, S. 2—12; Botanik, von Prof. Dr. Wiesner in Wien, S. 12—26; Anthropologie und Völkerkunde, von Dr. Friedrich von Hellwald in Stuttgart, S. 27 bis 49; Aegyptologie, von Prof. Dr. Heinrich Brugsch-Pascha in Berlin, S. 50—57; Philologie, von Prof. Dr. J. Mähly in Basel, S. 58—60. 169—174; Geographie, von Prof. Dr. Theobald Fischer in Kiel S. 61 bis 80; Geologie und Gesteinslehre, von Prof. Dr. A. von Lasaulx in Bonn, S. 81—97; Kriegswissenschaft, von General-Major von Bonin in Detmold, S. 98—105; Staats- und Rechtswissenschaft, von Legations-Rath L. Gessner in Dresden, S. 106—118; Mathematik, von Prof. Dr. Reidt in Hamm, S. 119—127; Geschichte, von Prof. Dr. F. von Krones in Graz, S. 128—144; Nautik, von Admiral von Henk in Berlin, S. 145—154; Landwirthschaft, von Prof. Dr. K. Birnbaum in Leipzig, S. 155—168; Philosophie, von Prof. Dr. Jürgen Bona Meyer in Bonn, S. 175—197; Theologie, von Prof. Dr. Holtzmann in Strassburg, S. 198—216; Literaturgeschichte, von Prof. Dr. Ludwig Geiger in Berlin, S. 216—231; Pädagogik, von Gymnasialdirector Dr. Kunze in Rogasen, S. 231—239; Zoologie, von Präsident E. F. von Homeyer in Stolp, S. 240—249; Astronomie, von \*\*\* S. 250—258; Chemie, von Prof. Dr. W. F. Gintl in Prag, S. 258—269; Nationalökonomie, von Dr. A. Lammers in Bremen, S. 270—278; Gewerbe, Industrie und Handel, von Dr. Josef Landgraf in Mannheim, S. 279—296; Anatomie, von Prof. Dr. Hartmann in Berlin, S. 297—306; Physiologie, von Prof. Dr. Klemensiewicz in Graz, S. 307—328; Erfindungen, v. Prof. Dr. H. Schwarz in Graz, S. 329—345; Musik, von Hofkapellmeister Prof. Heinrich Dorn in Berlin, S. 346—354; Technik, von Regierungsrath Dr. Leop. Löwenherz in Berlin, S. 355—368; Bildende Kunst, von Prof. Dr. Bruno Meyer in Karlsruhe, S. 369—390; Theater, von Prof. Joseph Kürschner in Stuttgart, S. 391—397; Chirurgie, von Dozent Dr. Karl Lübker in Greifswald, S. 398—408; Register, S. 408—416.

Alle Fragen und Bestrebungen auf sämmtlichen Gebieten menschlichen Wirkens und Schaffens werden in diesem Werke erörtert, jede einzelne Abhandlung, in anziehender und allgemein verständlicher Sprache geschrieben, zeugt von der Meisterschaft ihres Autors, der seinen Gegenstand vollkommen beherrscht. So gestaltet sich die Lectüre dieser inhaltsreichen, und doch in einen möglichst engen Rahmen gefassten Essays zu einem wirklichen Genuss, indem der Leser ohne Zeitverlust und Nachsuchen über die neuesten Erscheinungen auf allen Gebieten des Wissens in der angenehmsten Weise unterrichtet wird. Dabei ist der Preis von 8 Mark pro Band ein überaus mässiger.

Indem wir diesem verdienstvollen Unternehmen eine möglichst weite Verbreitung wünschen, zweifeln wir nicht daran, dass die vom Herausgeber im Vorwort ausgesprochene Hoffnung, „die Vierteljahresberichte möchten von wahrem Nutzen für das deutsche Volk werden“, im reichsten Maasse in Erfüllung gehen wird.

A. Geheeb.

**Handbuch der organischen Chemie** von Dr. F. Beilstein, Professor der Chemie am technologischen Institute zu St. Petersburg. Elfte und zwölfte Lieferung. Hamburg und Leipzig, Verlag von Leopold Voss. 1882.

Unter Hinweis auf frühere Besprechungen von Beilstein's Handbuche der organischen Chemie sei nur kurz erwähnt, dass augenblicklich die elfte und zwölfte Lieferung vorliegen und dass das Werk in 14 Lieferungen vollendet sein wird. Diese schnelle Aufeinanderfolge der einzelnen Lieferungen, wodurch sich Beilstein's Handbuch vor verschiedenen anderen grösseren chemischen Werken, die schon seit Jahren im Erscheinen begriffen sind, vortheilhaft auszeichnet, ist rühmend hervorzuheben. Die elfte Lieferung beendet zunächst die Säuren der aromatischen Reihen und behandelt sodann die derselben Reihe angehörigen Aldehyde, Ketone und Chinone.

Lieferung zwölf umfasst die Kampherarten, Terpene, ätherische Oele, Harze und Balsame, ferner die Glukoside, die Bitter- und indifferenten Stoffe. Hieran reihen sich die Farbstoffe, geschieden in natürlich vorkommende und künstlich dargestellte, während die Gerbstoffe und ein Theil der Alkaloide den Schluss dieser Lieferung bilden.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

**Revue der Fortschritte der Naturwissenschaften.** Herausgegeben unter Mitwirkung hervorragender Fachgelehrten von Dr. Hermann J. Klein. Verlag von E. H. Mayer in Köln. 1882.

Von obiger Revue, deren wir schon mehrfach rühmend Erwähnung gethan haben, ist so eben die Schlusslieferung des zehnten Bandes erschienen. Dieselbe enthält die Geologie, ausserdem ein vollständiges Sachregister des 10. Bandes. Die Revue, die dadurch, dass sie alles wesentliche Neue auf dem weiten Gebiete der Naturwissenschaften sammelt und sichtet, überall leicht und sicher orientirt, sei den Kollegen bestens empfohlen.

Geseke.

Dr. Carl Jehn.

**Deutsche Flora. Pharmaceutisch-medicinische Botanik.** Ein Grundriss der systematischen Botanik zum Selbststudium für Aerzte, Apotheker und Botaniker von H. Karsten, Dr. der Phil. und Med., Prof. der Bot. Mit gegen 700 Holzschnittabbildungen. Berlin, C., 1882, J. M. Späth. Achte Lieferung. 96 S. g. 8. Neunte Lieferung. 96 S. gr. 8. Preis jeder Lieferung: 1 M. 50 Pf.

Wiederum haben wir 2 neue Lieferungen dieser trefflichen Flora zur Kenntniss unserer Leser zu bringen und abermals blicken wir mit hoher Befriedigung auf die Fülle des bearbeiteten Materials, wie auf die Auswahl und Darstellung der mustergültigen Abbildungen. In der 8. Lieferung werden die Mimosaceen zu Ende geführt und als nächste (XLVI.) Ordnung die Rosiflorae ihnen ange-reiht. Dieselben zerfallen in die Familien der Chrysobalaneeen, Amygdaleen, Dryadeen, Rosaceen, Spiraeaceen und Pomeen. Es folgt die Ordnung der Calycicarpae mit den Familien der Granateen, Calycantheen und Monimiacen, hierauf die Familie der Myrteen, an welche sich die Ordnung der Terebinthaceae mit folgenden Familien anschliesst: Juglande-n, Anacardiaceen, Simarubaceen, Amyrideen, Burseraceen, Xanthoxyleen, Diosmaceen, Rutaceen und Zygophylleen. Endlich

kommt die Ordnung der Calycanthemae, die Familien der Lythreen, Combretéen und Oenotheraceen bis zur Gattung *Epilobium* umfassend. Unter den Dryadeen finden wir die schwierige Gattung *Rubus* mit ihren zahlreichen Arten und Varietäten in einer Weise bearbeitet, wie sie eingehender wohl noch von keinem pharmaceutisch-medicinischen Handbuch gebracht worden ist. Verfasser hat dieser Bearbeitung Focke's „Synopsis Ruborum Germaniae, 1877“ zu Grunde gelegt, ausserdem noch eine grosse Anzahl der in Gremli's trefflicher „Excursions-Flora, 1881“ enthaltenen schweizer Arten hinzugefügt, so dass im Ganzen 88 Species hier beschrieben werden, welchen eine Uebersicht über die Verwandtschaft der Arten vorausgeht. Auch die nicht minder schwierige Gattung *Rosa*, 19 Arten umfassend, ist in ihrer Bearbeitung mit den neuesten Untersuchungen ihres Monographen Regel in Einklang gebracht worden.

Die 9. Lieferung bringt den Schluss der Oenotheraceen und reicht von den Trapaceen bis zur Gattung *Gregoria* der Familie der Primulaceen. Von rein exotischen Familien werden folgende mehr oder weniger ausführlich beschrieben: Pittosporaceae, Cactaceae (durch ein künstlerisch schönes Typenbild veranschaulicht!), Begoniaceae, Papayaceae, Styraceae, Sapotaceae und Myrsineae. Die für uns Pharmaceuten wichtige Familie der Umbelliferen (S. 824—861) ist selbstverständlich so erschöpfend als möglich behandelt, auch ihr ist eine synoptische Uebersicht der einzelnen Gruppen vorausgeschickt. Der Anordnung der zahlreichen Arten von *Saxifraga* (42 Spec.) hat Verf. die Arbeit Engler's des neuesten Monographen dieser Gattung, zu Grunde gelegt.

A. Geheeb.

Davos, its local, physical and medical aspects. A practical handbook for physicians and patients. Edited by W. H. Vormann. London: Provost & Co., 40, Tavistock Street, Covent Garden, 1882. VIII. und 80 S. in kl. 8.

Zwei deutsche Apotheker sind es, welche dem englischen Publikum in vorliegender Schrift eine eingehende Schilderung der lokalen, physikalischen und medicinischen Verhältnisse von Davos bieten, dieses berühmten Luftcurorts der Graubündener Alpen. Der eine der beiden Verf., Herr Wilhelm Steffen, wird den Lesern des Archivs noch in bester Erinnerung sein durch seine gediegene Schrift: „Die meteorologischen Verhältnisse von Davos unter besonderer Berücksichtigung der Feuchtigkeitsfrage, Basel, 1878“, worüber wir (Archiv der Pharmacie 1879, 14, S. 480) bereits berichtet haben. Wir haben heute nur hinzuzufügen, dass diese Publikation, durch Nachträge und Erweiterung der meteorologischen Tabellen vom Verf. vervollständigt, durch Herrn Kollegen W. H. Vormann ins Englische übersetzt, den zweiten und wichtigsten Theil des werthvollen Büchleins bildet. Was der Herausgeber und Uebersetzer aus eigener Feder hinzugefügt hat, ist im ersten Theile niedergelegt und verbreitet sich über das Geschichtliche, über die Reise, die Hôtels und Pensionen, die Spaziergänge und Excursionen in der Umgebung über die mannigfachen Unterhaltungen und Zerstreuungen, welche dem Curgast innerhalb und ausserhalb des Ortes geboten werden. Anhangsweise sind hinzugefügt Notizen über das Strassen-Reglement im Winter, Angaben der Wohnungen und Consultationsstunden der Aerzte und Bezeichnung der Stunden des Post- und Telegraphendienstes. Endlich finden sich im letzten und dritten Theil medicinische Notizen mit statistischen Zusammenstellungen von Dr. O. Peters in Davos, abgedruckt aus dem Edinburgher medicinischen Journal, Juni 1881.

Davos, dessen Existenz bis in die zweite Hälfte des 13. Jahrhunderts zurückreicht, ist erst seit dem Jahre 1862 zu einem Luftcurort erhoben worden. Noch im vorigen Jahrhundert pflegte man in den benachbarten Orten zu sagen: „Davos,



wo die Wölfe hausen und Bären sich Rendez-vous geben, wer möchte dorthin gehen?“ Da machte im Jahre 1862 der in Davos lebende Arzt, Dr. Alexander Spengler, seinem Collegen, Dr. Meyer-Ahrens, gelegentlich eines Besuches des Letzteren, die Bemerkung, dass in der langen Zeit seines Aufenthaltes hier ihm nie eine Lungenkrankheit vorgekommen sei, ja dass, im Gegentheil, Davoser Arbeiter, die in den tiefer gelegenen Districten lungenkrank geworden, stets wieder vollständig genesen, sobald sie in ihren Heimathsort zurückkehren. Dr. Meyer-Ahrens, sofort die Wichtigkeit dieser Beobachtung erkennend, schrieb seine „Balneologische Spaziergänge“, welche noch in demselben Jahre in der „Deutschen Klinik“ abgedruckt wurden, und bald wurde die Aufmerksamkeit der Aerzte von nah und fern auf diese neue Station gelenkt. In rascher Folge wurden Hôtels gebaut, ein Curhaus errichtet und der Erfolg wuchs von Jahr zu Jahr. Während in der Saison 1866—67 12, 1867/68 25, 1868/69 50, 1869/70 70 Patienten in Davos überwinterten, betrug die Zahl derselben im Winter 1871/72 schon 120, bis sie, stetig wachsend, 1879/80 die hohe Ziffer von 800 Curgästen erreicht hatte. Wenn auch die Deutschen unter denselben reich vertreten sind, so befanden sich beispielsweise in der Fremdenliste vom 20. Januar 1881 neben Holländern, Schweizern, Russen und Polen, Belgiern, nicht weniger als 246 Engländer und Amerikaner! Gewiss war es ein glücklicher Gedanke des Verf., die Vorzüge von Davos nun auch in englischer Bearbeitung den Söhnen Albions zugänglich zu machen. Dass in dieser 1562 m (5125 Fuss) über dem Meeresspiegel gelegenen Station auch den veröhnlichsten Ansprüchen Rechnung getragen wird, zeigt uns Verf. in der Schilderung des 3. Abschnittes im 1. Theile seines Büchleins. „Wenn der Reisende in Davos anlangt, so sind die Thore von 7 grossen und 5 kleinen Hôtels für ihn geöffnet; zwei kleinere Pensionen empfangen ihn mit ausgebreiteten Armen, während ein Hôtel garai ihm jedmöglichen Comfort bietet. Sollte er dagegen ein Einsiedlerleben zu führen vorziehen, so stehen gegen 25, theils elegant, theils bescheidener eingerichtete Privatwohnungen zu seiner Verfügung.“ Dabei sind die Preise mässig. Dieselben variiren in den Hôtels (für Logis und Kost) von 6—10 Franken pro Tag, doch kann man in Davos auch mit 5 Francs den Tag auskommen oder mit noch weniger, wenn ein Privatlogis (von 50 Centimes bis zu 3 Francs) gewünscht und Kost (3—5 Francs für Mittag- und Abendbrod) in einem Hôtel genommen wird. „Sieben Schuhmacher bestreben sich, den Curgast vor allen Gefahren nasser Füsse zu schützen, zwei Haarkünstler, ihm das Haar nach der neuesten Mode zu schneiden, drei Fleischer sind die Plage des Davoser Vegetarianers, zwei Grobschmiede klopfen das Eisen, so lange es heiss ist, und vier Schneider und fünf Kleiderhändler halten mit der Pariser Mode gleichen Schritt. Ruft die vom Davoser Curgast verbrauchte Geldsumme auch unser Erstaunen hervor, so verschwindet dasselbe, wenn wir betrachten, dass hier sieben Bazars existiren, um die Börse leichter zu machen und dass drei Restaurationen, in welchen Wein und „Bock“ geschenkt werden, erstere in ihrem Liebeswerk unterstützen. Zwei Conditores sorgen für alle möglichen Delicatessen, eine Liqueurhandlung sucht das Leben zu verbittern, während die ausländischen Weine von vier Weinstuben es wieder zu versüssen bestimmt sind.“

Es würde zu weit führen, wollten wir all' der geistigen Anregungen und Genüsse gedenken, die Verf. in anmüthiger Darstellung uns vorführt, der Concerte, Theater, der Spaziergänge in einer grossartigen Alpennatur u. s. w. Aus Allem aber geht hervor, dass ein überaus gemüthliches Familienleben unter den Davoser Curgästen herrscht, das wohl geeignet ist, einem Jeden den Aufenthalt so angenehm als möglich zu machen. Wahrhaft entzückend schildert uns Verf. die Feier des Weihnachtsfestes, — eine Schilderung, welche Washington Irving's „Christmas eve“ würdig zur Seite gesetzt werden darf.

So möge das treffliche Büchlein auch in diesem neuen Gewande, möglichst grosse Verbreitung finden!

A. Geheb.

# Verzeichniss

über Band 220 des Archivs der Pharmacie (dritte Reihe Band 20).

Jahrgang 1882.

## I. Sachverzeichniss.

### A.

- |  |  |      |
|--|--|------|
| Abführmittel, neue; von Rabuteau                           | Albumin, Verhalten zu Eisenchlorid, von G. Buchner                                   | 417. |
| — subcutane von A. Hiller                                  | Alcapton; von Casselman  | 304. |
| Acetessigsäure, Vorkommen i. Harn; von R. v. Jaksch        | — im Harn; von Annesens  | 382. |
| Acetylchlorid, Benzaldehyd u. Zink, Verhalten; von C. Pool | Alkohol, ätzender; v. S. Smith   | 692. |
| Acid. benzoicum, Prüfung; von C. Schneider                 | — denaturirter, Erkennung; von Cazeneuve   | 466. |
| — hydrobromic., Stärke und specif. Gewicht; von Biel       | — Vorkommen in Erde, Luft u. Wasser; von A. Kentz                                    | 59.  |
| Aconit, verschiedene Wirkung der Theile; von J. Simon      | — Wirkung; von M. Dunnouly   | 59.  |
| Aconitin, Reaction; v. C. Arnold                           | Alkohole, tertiäre, Erkennung; von C. Hell und Fr. Urech                             | 628. |
| Aconitinvergiftung; Nachweis; v. P. C. Plugge              | Aldehyde, gechlorte, Verhalten zu Zinkäthyl u. -methyl; von K. Garzarolli-Thurnlackh | 68.  |
| Actinium, neues Metall; von Phipson                        | Alkalimetrie, neuer Indicator; von Degener   | 366. |
| Adonidin; von V. Cervello                                  | Alkaloïde, Farbenreactionen; von C. Arnold   | 561. |
| Adonis vernalis, wirksamer Stoff; v. V. Cervello           | — Gewinnung mit Oxalsäure; von Alessandri  | 690. |
| Aether, Grenze der Wirkung; von Bert                       | — Leichen- u. Pflanzen-, Unterscheidung; von H. Beckurts                             | 104. |
| — leuchtende Verbrennung; von H. Perkin                    | — Verbindungen mit Wismuthjodid; v. K. Kraut   | 230. |
| — u. Halogenwasserstoffe, Einwirkung; von E. Sapper        | — Verhalten des Drehungsvermögens; von A. C. Oudemans                                | 619. |
| Aethylenbromid, Verhalten; von F. Beilstein u. E. Wiegand  | Allantoin u. Asparagin, Vorkommen in Blättern; von E. Schulze und J. Barbieri        | 371. |
| Aethylen zur Erzeugung von Kälte; von S. Cailletet         | Alpinin, Eigenschaften und Zusammensetzung; von E. Jahns                             | 177. |
| Agaricus gegen Nachtschweisse; von Wolfenden               | Aluminiumsulfat, Darstellung aus Bauxit; von C. Fahlberg                             | 865. |
| Alaun, Darstellung aus Bauxit                              | Ameisensäure, Vorgang bei der Bereitung aus Oxalsäure; v. Losin                      | 381. |

- Amerika, Einfuhr von Milhzucker; von Lemberger 232.
- Amide und Brom, Verhalten; von A. W. Hofmann 150.
- Ammenmilch, Verschiedenheit; von C. Krauch 101.
- Ammi Visnaga, Bestandtheile der Früchte; von Th. Malosk 394.
- Ammoniak-Eisen-Pepton, Bereitung; von Jailliet und Quillart 474.
- Amygdalus communis in Californien; von M. J. Murphy 552.
- Amylalkohol, Nachweis im Branntwein; von C. Krauch 121.
- Amylen, Grenze der Wirkung; von Bert 531.
- Amylnitrit gegen Fieber 936.
- gegen Strychninvergiftung; v. Barnes 547.
- Vergiftung 316.
- Verwendung als Heilmittel; v. Bornes 694.
- Amylum, Formel; von Th. Pfeiffer und B. Tollens 229.
- — von F. Salomon 707.
- Structur; von A. Meyer 210.
- Anaesthesia, Mischung der Mittel mit Luft; von Bert 379.
- Anaesthetische Mittel, Grenze der Wirkung; von Bert 530.
- Anaesthetisches Mittel vom Stinkthier; von Conway 233.
- Analysen, electrolytische; von A. Classen 149.
- Anda-Assa-Oel, Eigenschaften 310.
- Angelicael, ätherisches der Samen; von L. Naudin 381.
- Anilingefärbte Nudeln; von Mercier 467.
- Ansteckungszeit der Wunden; von Davanie 473.
- Antimon, Scheidung von Zinn; von A. Weller 767.
- Antipyrin 459.
- Antiseptica, neue; v. Le Bon 944.
- Antiseptische Eau de Cologne; von Fairthorne 470.
- Lösung nach Haet; von Harteloup 475.
- Antiseptisches Mittel, Boroglycerid; v. Th. D. Mc. Elhenie 790.
- — Salicylaldehyd; von Christides 789.
- Antiseptische Wirkung des Terpenthinöls; von Kingzett 233.
- Apoatropin; von Resci 374.
- Apomorphin. hydrochlor., Eigenschaften; von C. Anneesens 871.
- Aqua traumatica Sendneri 363.
- Araroba; von Holmes 936.
- Arbutin, Vorkommen und Verhalten; vo E. W. Smith 390.
- Archangelica officin. ätherisches Oel der Samen; v. L. Naudin 381.
- Arsenige Säure, Einwirkung von Chlor; von Sloan 304.
- Arsensaures Natron, verfälschtes; von Letter 133.
- Arsen, Schwefel-, Vergiftung damit; von Landerer 56.
- und Jod, Verbindungen; von E. Bamberger und J. Philipp 151.
- Arzneimittel, gepresste; von J. Rosenthal 305.
- Asparagin u. Allantoin, Vorkommen in Blättern; von E. Schulze u. J. Barbieri 371.
- Atmosphärische Electricität, Ursprung; von Freemann 693.
- Atmosphärischer Staub, Mischung und Wirkung; von J. Fodor 308.
- Atropin, Apo- u. Nitro-; v. Resci und Vitali 374.
- Darstellung; von Gerrard 62.
- Codein und Morphin, neue Farbenreactionen; von Vitali 314.
- Vaseline; von Schenkl 304.
- Augenmittel, warmes Wasser; von L. Conner 942.
- Auro-Natrium chloratum, Darstellung; von Solthien 202.
- Austern, gefärbte und Wirkung; von Taillord 308.

## B.

- Bakterien-Forschung, Fortschritte; von G. Marpmann 655. 824. 905.
- künstliche Vermehrung im Blute; v. M. J. Rossbach 697.
- Balsam. peruv., Prüfung und Untersuchung; von O. Schlickum 498.
- Baryumoxyd, Darstellung; von L. J. Maumené 613.
- Baryum, Strontium und Calcium, Trennung; von J. Meschezerski 847.
- Baumöl, gechlortes, Anwendung und Bereitung 547.
- Baumwollensamenöl zur Verfälschung des Schweinefettes; von Mutter 693.

- Bauxit zur Gewinnung von Alaun; v. C. Fahlberg 865.  
 Bay-Rum oder Spiritus; v. Riese 771.  
 Belladonnawurzel, Bedeutung des Stärkemehlgehaltes; von Fr. Bud-del 414.  
 — Stärkemehlgehalt; von H. Werner 652.  
 Benzaldehyd, Acetylchlorid u. Zink, Verhalten; von C. Pool 863.  
 Benzoësäure, officinelle; von C. Schneider 401.  
 — Verhalten zu Kaliumpermanganat; von C. Schneider 401. 892.  
 — — von E. Schaer 425.  
 — zur Prüfung ders.; von C. Schnei-der 892.  
 — und Phenole, Verhalten gegen übermangansaures Kali; v. C. Leu-ken jun. 518.  
 Benzol, Wirkung des  $Al^3Cl^6$  auf Ha-logenderivate; von O. v. Dumrei-cher 860.  
 Benzylchloride, Einwirkung von Kaliumcarbonat; v. J. Mennier 939.  
 Berlinerblau, lösliches, Bereitung; von Demandre 781.  
 Bernsteinsäure, Bereitung aus Wein-säure; von F. König 301.  
 Beryllerde, Thonerde und Kiesel-säure, mikroskopische Unterscheidung; von H. Reinsch 68.  
 Betula lenta, Darstellung des Oels; von W. Kennedy 554.  
 Bieranalysen; von O. Wach-s-muth 61.  
 Birkenöl, Darstellung; von W. Ken-nedy 554.  
 Bismuth. subnitric., Prüfung; von W. Lenz 577.  
 Blausäure, beste Form der Gabe; v. Schmitt 384.  
 Blei, Nachweis in Weissblech; von Saidemann 613.  
 — tägliche Aufnahme durch Nahrung; von Gautier 533.  
 — und Kupfer, volumetrische Be-stimmung; von Cassamajor 702.  
 Bleiglanz, Nachweis von Spuren Silber; von J. Krutwig 299.  
 Bleigehalt von Stanniol; von E. Herbst 933.  
 Bleiigsaures Silber; von J. Krut-wig 628.  
 Bleisalbe, Ersatz 363.  
 Bleisulfat, Löslichkeit; v. K. Stam-mer 209.  
 Bleisuperoxyd, Darstellung; von A. Fehrman 859.  
 Bleivergiftung durch die Haare; v. Augier 945.  
 Borax, von verschiedenem Wasser-gehalt, Bereitung; von Widemann 387.  
 Boraxsalbe, Bereitung; v. Tihn 315.  
 Boroglycerid als Antisepticum; von Th. D. Mc. Elhenie 790.  
 Borsäure, Vorkommen ders.; von Dieulafait 380.  
 Borweins. Eisenalbuminat, Dar-stellung und Wirkung; von Paveri 543.  
 Bräune, Mandel-, Mittel dagegen; von Giné 72.  
 Brantwein, Prüfung auf Fuselöl; von L. Marquardt 704.  
 Brech Weinstein, Bereitung und Prü-fung 539.  
 Brillenschlange, Verhalten des Gif-tes; von Gautier 71.  
 Brod, Kupfergehalt; v. v. d. Berghé 698.  
 Brom, Anwendung zur Desinfection; von A. Wernich 457.  
 — Auffindung im Harn; von Bareau 219.  
 — Wirkung auf Amide; von A. W. Hofmann 150.  
 Bromätyl, Grenze der Wirkung; von Bert 530.  
 Bromcamphor, Derivate; von Th. Swarts 704.  
 — giftige Wirkung; von Rosenthal 307.  
 Bromide, Nachweis von Jod darin; von A. Leclerc 73.  
 Bromsilber, Einwirkung des Lichts; von Tommasi 525.  
 Bromwasserstoffsäure, Stärke und specif. Gewicht; von Biel 210.  
 Buchweizen, verschiedene Zusamen-setzung der Asche; von Lechar-tier 540.  
 Butter, Prüfung ders. in verschiede-nen Jahreszeiten; von Munier 850.

## C.

- Cacaobutter, specif. Gewicht; von E. Dieterich 453.

- Caesiummetall, specif. Gewicht und Eigenschaften; v. Selterberg 232.  
 Caesium- und Rubidiumverbindungen; von Selterberg 231.  
 Caffein, Wirkung auf die Muskeln; von Kobert 695.  
 — und Salze, subcutane Verwendung; von Tanret 712.  
 Calcium, Strontium u. Baryum, Trennung; von J. Meschezerski 847.  
 Calciumsulfid, Zersetzung durch Calciumchlorid; von G. Lunge 288.  
 Californien, Cultur dess. 552. 553.  
 Camphor, Dichlor-; von Caze-neuve 708.  
 — Verbindung mit Aldehyd; von Caze-neuve 530.  
 — mit Chlorkalk, Anwendung; von Paveri 593.  
 Cannabin. tannicum, Anwendung; v. Frommüller 761.  
 Cannabisindica gegen Migraine 134.  
 • Canthariden, Ersatz; von Armengue 690.  
 Carbolgaze, Gehalt und Haltbarkeit; von Kopff 375.  
 Carbonsäure, desinficirende Wirkung; von Sternberg 134.  
 — Nachweis und Bestimmung; von H. Fleck 845.  
 — Reinigung; von Yvon 693.  
 — zu entfärben; von Yvon 222.  
 Carbonsäurevergiftung; von Inglessi 937.  
 Carnauba-Wurzel; von Ch. Symes 935.  
 Cascarillin, Gewinnung; von Alessandri 690.  
 Cautchouk, Anbau der Pflanzen; von C. R. Markham 57.  
 Cellulose der Mono- u. Dicotyledonen; von Cross u. Bevan 379.  
 Cement, natürlicher in Japan 934.  
 Ceresin, spec. Gewicht; v. E. Dieterich 454.  
 Cetaceum, spec. Gewicht; v. E. Dieterich 454.  
 Chelidonium, Mittel gegen Schwind-sucht; von Thieband 852.  
 Chia und Chiasamen; von H. Flowers 792.  
 Chicago, sanitäre Verhältnisse 154.  
 Chinaalkaloide, neue 315.  
 Chinarinden, Alkaloïdbestimmung; von J. Biel 350.  
 — Bestimmung der Alkaloïde; von H. Killer 120.  
 Chinarinden, Bestimmung der Alkaloïde; von H. Meyer 721. 812.  
 Chinarinde, cinchonaminhaltende; v. Planchon 383.  
 — künstliche Färbung; von Thomas und Guignard 943.  
 Chinin und Cinchonin, Bestimmung in Chinarinden; von Alessandri 691.  
 Chininbromhydrat, Darstellung; v. Leger 129.  
 Chinin. mur., Verhalten gegen Silber-nitrat; von Vulpius 361.  
 Chinolin, Eigenschaften des wein- und salicylsaur.; v. G. Friese 152.  
 — Verhalten und Anwendung; von Löwy 50.  
 — und seine Wirkung; von Donath und Taeloch 383.  
 — verschiedenen Ursprungs; von Hooguserff und van Dorp 618.  
 Chinon, Brom- und Chlorderivate; v. S. Levy und G. Schultz 230.  
 Chlor, Bestimmung im Harn; von Habel und Fernholz 219.  
 — Nachweis u. Bestimmung im Wein; von J. Nessler u. M. Barth 294.  
 Chloralhydrat, camphorirtes; von Simons 554.  
 Chlorate, Bestimmung im Chlorkalk; von E. Dreyfus 137.  
 Chlorkalk, Bestimmung des Chlorates darin; von E. Dreyfus 137.  
 — mit Camphor, Anwendung; von Paveri 543.  
 — und Chlorlithion, Constitution; von Kraut 863.  
 Chlorlithion und Chlorkalk, Constitution; von Kraut 863.  
 Chlormethyl, Grenze der Wirkung; von Bert 530.  
 Chloroform, Anwendung und Wirkung; von Bert 530.  
 — über Reinigung dess.; von Clerk und Dott 373.  
 — Wirkung auf die Haut; von B. Se-gard und Henioque 152.  
 Chlorsaures Kali, Dosirung; von Zuber 214.  
 — — Verbrauch und Vergiftung; von Bronardat und L'Hôte 216.  
 Chocolate, Untersuchung; von E. Herbst 452.  
 Chromphosphat u. Verwendung; von A. Carnot 710.  
 Chromsäure gegen Warzen; von W. A. Jamieson 871.

Chromsäure, Einwirkung auf Rohrzucker; von C. Heyer 336.  
 Cigarrenrauch, Bestandtheile; von R. Kissling 612.  
 Cinchona cuprea; v. Triana 545.  
 Cinchonamin enthaltende Chinarinde; von Planchon 383.  
 Cinchonidin, Hydro-; v. O. Hesse 860.  
 Cinchonin und Chinin, Bestimmung in Chinarinden; von Alessandri 691.  
 Cinnamomum Cassia, chinesischer Zimmt; von F. A. Flückiger 835.  
 Cinnam. ceylon. fol. oleum; v. E. Schaer 492.  
 Crocus, Verfälschung; von A. Jandous 307.  
 — — und Erkennung; von C. Grote 682.  
 Crotonöl, Bereitung und Löslichkeit; von Julliard 223.  
 Cochenille, Verfälschung 928.  
 Codein aus Morphin; v. E. Grimann 227.  
 — Verhalten; v. E. v. Gerichten 68.  
 — Morphin und Atropin, Farbenreaction; von Vitali 314.  
 Cohäsionsfiguren; von Tomlinson 66.  
 Colophonium, spec. Gewicht; von E. Dieterich 454.  
 Coloquinte, Structur der Samenschale; von C. Hartwich 582.  
 Columbin, Gewinnung; von Alessandri 692.  
 Condurangorinde; von L. Böttcher 643.  
 Coniinreaction; v. C. Arnold 561.  
 Convallaria majalis, Wirkung; von A. Langlebert 941.  
 Conassa-Mischung; von J. P. Jumann 552.

## D.

Damiana; von J. Urban 187.  
 Desinfection; von G. Marpmann 905.  
 — mit Brom; v. A. Wernich 457.  
 — mit heisser Luft; von Herscher 550.  
 — mit Wasserstoffsuperoxyd; von P. Ebell 208.  
 Desinfectionsmittel, Werthbestimmung; von Beilstein und Bradbury 60.

Desinficirende Wirkung der Carbonsäure; von Sternberg 134.  
 Dextrin, Formel; von Th. Pfeiffer und B. Tollens 230.  
 Dichloreamphor; von Cazeneuve 708.  
 — isomere; von Cazeneuve 785.  
 Diphtherie, Citronensaft dagegen; v. Paye 234.  
 — Mittel dagegen; von Wynn Williams 65.  
 Dispepsie und Verdauungsfermente 203.  
 Drahtziehen mit Kochsalz; von H. Morgan 625.  
 Drogen, gerbsäurehaltige; von F. Kramer 938.

## E.

Eau de Cologne, antiseptische; von Fairthorne 470.  
 Ei, Straussens-, fossiles, Bestandtheil; v. Bolland 155.  
 Eisalbuminat, borweinsaur, Bereitung und Wirkung; von Paals 543.  
 — zur Constitution; von G. Buchner 417.  
 Eisencarbonatpillen, von J. M. Maisch 471.  
 Eisenchlorid und Albumin, Verhalten; von G. Buchner 417.  
 Eisenjodür, volumetrische Bestimmung des Jodes; von Naylor und Hooper 66.  
 Eisenoxydhydrate, Eintheilung; v. Tommasi 866.  
 — Veränderungen; von Tommasi und Pollissari 525.  
 Eisenpeptonat, Ammoniak, Darstellung; v. Jaillet und Quillart 474.  
 Eisenvitriol, Versuche der Oxydation; von W. Rietzel 369.  
 Eisen und Stahl, Verschiedenheit; v. Forquignon 130.  
 Eiweiss, Nachweis kleinster Mengen im Harn; von Bretet 220.  
 — verdauliches, Gehalt der Nährstoffe; von Stutzer 774.  
 Electricität, Ursprung der atmosphärischen; von Freemann 692.  
 — der Flamme; von J. Elster und H. Geitel 707.  
 — zur Ablagerung farbiger Metallschichten; von Weil 472.

- Electriche Kohlespitzen; von Jacquelin 788.  
 Electroden, Zerfallen ders.; v. Bartoli und Papasogli 689.  
 Electrolytische Scheidungen; v. A. Classen 149.  
 Electuar. laxat. Ferrand 770.  
 Epheubeeren, giftige Wirkung 316.  
 Ergotin gegen Prolapsus ani 471.  
 — Wirkung und Anwendung; von Allan 55.  
 Ericaceen, Bestandtheile; von E. W. Smith 390.  
 Essig, Nachweis freier Mineralsäuren; von Wharton 469.  
 Eugenol, Nachweis; von A. Klunge 927.  
 Euphorbia Lathyris, giftige Wirkung der Samen; von Sudaar und Caraven-Cachin 221.  
 Euphorbiaarten, Anwendung; von Landerer 56.  
 Explosivität des Zinnnitrates; von R. Weber 765.  
 Extr. nucis Vomicae, Alkaloidgehalt; von Greenish 377.
- F.**
- Farben- und Temperatursinn; v. W. Preyer 548.  
 Fermente, Wirkung; von A. Wurtz 527.  
 Ferrands Electuar. laxans 770.  
 Ferr. jodat. sacchar., Bereitung; v. A. Jandons 306.  
 — oxydat. sacchar. solubile, Bereitung; von C. Brunnengräber 289.  
 Fett, Zusammensetzung des Menschen-; von L. Langer 306.  
 Fette, Bestimmung des Schmelzpunktes; von Kretzschmer 763.  
 — der freien Säuren; von Stockmann 228.  
 — Gehalt an freien Säuren; von v. Rechenberg 229.  
 — Glycerinbestimmung; von J. David 779.  
 Fettgewebe, Trichinen darin; von J. Chatin 60.  
 Fettsäuren, freie, Bestimmung; von F. Stohmann 228.  
 Feuersichere Gewebe herzustellen; von P. Rabe 459.  
 Fieber, gelbes, Salicylsäure dagegen; v. Wallis White 72.
- Fiebermittel, Amylnitrit; v. Saunders 936.  
 Fischgift; von Thomson 547.  
 Flamme, Electricität ders.; von J. Elster und H. Geitel 707.  
 Flammen, bengalische, Selbstentzündlichkeit; von Cloüet 147.  
 Fleisch, amerikanisches, Büchsen-, Bereitung 305.  
 Fleischextract, Kemmerich's; von Niederstadt 580.  
 Fleischpulver, Bereitung; von Dujardin-Beaumetz 777.  
 Fleischsaft, Bereitung; v. St. Martin 778.  
 Fleischwaaren, Conservirung; von W. Kubel 620.  
 Flüssigkeiten, Bestimmung des spec. Gewichtes; von G. Brügelmann 611.  
 Froschgift; von P. Bert 147.  
 Fuchsin, Nachweis im Wein; von C. H. Wolff 682.  
 Fucus amylaceus, Bestandtheile; v. H. Greenich 241. 321. 334.  
 — Kohlehydrate dess.; v. H. Greenich 241. 321.  
 — vesiculosus, Bestandtheile; von Frisby 127.  
 Fuselöl, Prüfung darauf; v. L. Marquardt 704.  
 — zur Ermittlung dess.; von C. Krauch 121.  
 Futtermittel, Gehalt an stickstoffhaltigen Nährstoffen; von W. Klingenberg 364.
- G.**
- Gährung, Wirkung von Wasserstoff-superoxyd; von P. Rognard und P. Bert 782.  
 Gänseleberhaut als Hygrometer; v. O. Mithoff 122.  
 Galactin, Darstellung und Eigenschaften; von A. Muntz 465.  
 Galangawurzel, krystallisirb. Farbstoffe; von E. Jahns 161.  
 Galangin, Eigenschaften und Zusammensetzung; von E. Jahns 173.  
 Gallussäure-Glycerol; v. Thorpe 64.  
 Gelsemiumextract, giftige Wirkung; von Seymour 316.  
 Gentiana, Gehalt an Gerbsäure; von L. Patsch 233.  
 Gentianose; von A. Meyer 211.

- Gerbsäure, Bestimmung im Wein; von A. Girard 940.
- Gerbsäuregehalt von Drogen; von F. Kramer 938.
- Gersdorffit und Jamesonit, Zusammensetzung; von F. A. Genth 126.
- Gesundheitspflege, im Haus und öffentlichen Leben; von E. Reichardt 1.
- Gewicht, spezifisches, Bestimmung; von G. Brügelmann 611.
- — der subcutanen Arzneilösungen; von C. Arnold 46.
- — flüssiger Metalle; von A. Winkelmann 845.
- — von Wachs und Ersatzmitteln; von E. Dieterich 455.
- Gift in der Froschhaut; von P. Bert 147.
- Gifte, physiolog. Proben, Schärfe ders.; von M. J. Rossbach 128.
- Giftige Wirkung, vergleichende, der Metallsalze; von Ch. Richet 538.
- Glasgefässe, Reinigungsmittel; von A. Müller 841.
- Glycelaeum; von Groves 65.
- Glycerin, Bestimmung in Fetten; von J. David 779.
- Bildung von Phoron; von K. E. Schulze 303.
- gegen Schwindsucht; von Jaccoud 471.
- verfälschtes; von E. Geissler 929.
- Verhalten zur Oxalsäure; von Lorin 381.
- zur Conservirung von Latwergen; von Mordagne 224.
- Glycerinborsaure Salze als Antiseptica; von Le Bon 944.
- Glycogen, Wirkung auf die Muskeln; von Kobert 695.
- Goldschwefel, Zusammensetzung; v. Masset 144.
- Gossypium barbadense, Verwendung; von Anderson 762.
- Grindelia hirsuta und robusta, Vorkommen und Anwendung 206.
- Grubengasexplosionen, Ausdehnung; von Abel 225.
- Gummi, Conservirung von vulkanisirtem; von W. Hempel 619.
- Gururüsse, Bestandtheile; v. Heckel und Schlagdenhauffen 700.
- H.
- Haare, Wirkung des Pilocarpin; von Prentiss 232.
- Halogenwasserstoffe und Aether; Einwirkung; von E. Sapper 300.
- Hanf, indischer, Alkaloid darin; von Bradbury und Siebold 64.
- Harn, Acetessigsäure darin; von R. v. Jaksch 708.
- alter, Krystalle von Tripelphosphat darin; von H. Schwanert 303.
- Auffindung der Salicylsäure; von Bradbury und Siebold 61.
- Bestimmung des Chlors; von Habel und Fernholz 219.
- — der Stickstoffverbindungen; von Byasson 856.
- Eisenchloridfärbender; von R. v. Jaksch 551.
- Eisengehalt fraglich; von Quillart 387.
- Hämatoidinkrystalle darin; von Fritz 550.
- Nachweis kleinster Mengen Eiweiss; von Bretet 220.
- — von Brom; von Bureau 219.
- Prüfung auf Alcapton; von Annesens 382.
- Harnsäure und Traubenzucker, Zersetzung durch Alkalien; von M. Nencki 228.
- Harnstoff, Bestimmung mit unterbromigsaurem Natron; von C. Arnold 356.
- Harzöl, Zusammensetzung; von A. Renard 143.
- Haut, Einwirkung der Pyrogallussäure; von G. Hupler 781.
- Heizung mit Natriumacetat; von Ancelin 142.
- mit Steinöl; von Gulishambarof 945.
- Hirneola polytricha, Neuseelandschwamm 546.
- Hören mit 2 Ohren; v. S. P. Thompson 226.
- Honig, Bienen- und Kunst-, Unterscheidung; von Planta 790.
- Hühneraugen, Erweichungsmittel; von Unna 776.
- Huet's antiseptische Lösung; von Harteloup 476.
- Hydrocinchonidin; von O. Hesse 860.
- Hygrometer, neues; von O. Mitthoff 122.



Hyosciamin, Darstellung von kry-	Jodoform, neue Anwendung	207.
stallisirten; von Duquesnel	Jodoformsalbe, zusammengesetzte; v.	
217.	C. Smith	937.
Hyoscinsalze, Anwendung; von Ed-	Judlin's Mischung für feuersichere	
lessen und Illing	Gewebe	459.
Hyossinum hydrojodat. Wirkung;	Jutefaser, Verhalten; von Cross u.	
von E. Emmert	Bervau	379.
697.		

## I.

Jalape, Prüfung der Knollen; von	
Hager	607.
Jamesonit und Gersdorffit, Zu-	
sammensetzung; von F. A. Genth	126.
Japan, Vorkommen von Cement; von	
O. Korschelt	934.
Illicium religiosum, giftiger Be-	
standtheil; von Eykmann	367.
Indianbread oder Indianlauf; von	
Berkeley	58.
Indigo, Ersatz; von A. Pabst	874.
Indophenol als Färbematerial; von	
Pabst	874.
Infusorien, Wirkung des Lichtes; v.	
Tyndall	65.
— Ipecacuanhae siccum	615.
Ingwerbestandtheile; v. Thresh	
	372.
Ingweröl, ätherisches; v. Tresh	67.
Insectenpulver, wirksamer Bestand-	
theil des persischen; von O. Tex-	
tor	389.
Inulin, Formel; von Th. Pfeiffer	
und B. Tollens	230.
Jod, Aufsuchung in Bromiden; von A.	
Leclerc	73.
— volumetrische Bestimmung im Eisen-	
jodür; von Naylor u. Haaper	66.
— und Arsen, Verbindungen; von E.	
Bamberger und J. Philipp	151.
— und Schwefelsäuren, Verhalten;	
von R. Weber	620.
Jodchlorotannat, camphorirtes; von	
C. Smith	937.
Jodgehalt des Leberthrans; von M.	
Bird	372.
Jodkalium, zur Prüfung dess.; von	
C. Schneider	39.
Jodoform, biegsames; von Fowler	
	470.
— gegen Zahnschmerzen; von Schaff	
	456.
— Lösungsmittel; v. G. Vulpius	44.
— Nachweis im Spectrum; von C. H.	
Wolff	296.

## K.

Kälte, Erzeugung durch Aethylen; v.	
L. Cailletet	765.
Kämpferid, Eigenschaften und Zu-	
sammensetzung; von E. Jahns	165.
Kaffee Früchte, Zuckergehalt; von	
Boussingault	125.
Kali und Natron, Gehalt im Quell-	
wasser; von Cloëz	385.
Kaliumbichromat, Vergiftung; von	
Crorie	528.
Kaliumchlorat, Dosirung; von Zu-	
ber	215.
— Verbrauch und Vergiftung; von	
Brouardat L'Hôte	216.
Kaliumjodid, zur Prüfung dess.; von	
C. Schneider	39.
Kaliumpermanganat, Oxydation des	
Rohrzuckers; von C. Heyer	430.
— Verhalten zu officineller Benzoë-	
säure; von C. Schneider	401.
— — von E. Schaeer	424.
— Verhalten zu Benzoësäure und Phe-	
nolen; von C. Leuken j.	518.
Kalk, unterphosphorigsaurer, Berei-	
tung; von Lhort	544.
Karlsbader Salz, Mischung; von	
Ludwig	614.
Kieselsäure, Beryll- und Thonerde,	
mikroskopische Unterscheidung; von	
H. Reinsch	68.
Kleider, Desinfection; von Her-	
scher	550.
Kohle, beschleunigte Verbrennung; v.	
Johanson	368.
Kohlehydrate, v. Fucus amylaceus;	
von H. Greenish	241.
Kohlehydrate, Verbindung mit Al-	
kalien; von Th. Pfeiffer und B.	
Tollens	229.
Kohlensäuregehalt der Luft; von	
J. Reiset	786.
Kohlenstoff, Atomgewicht; von H.	
E. Roscoe	765.

Kohlenstoff, Verbindung mit Schwefel und Brom; von C. Hell und Fr. Urech 299.  
 Kohlenstoffe, Pseudo-; von Cross und Becan 690.  
 Kohlenwasserstoffe, verschiedenes Verhalten; von Allen 62.  
 Kohlespitzen, für electrische Beleuchtung; von Jacquelin 788.  
 Kolanüsse, Bestandtheile; v. Heckel und Schlagdenhauffen 700.  
 Kreatin, Wirkung auf Muskeln; von Kobert 694.  
 Kreosot aus Buchenholztheer, Eigenschaften; v. Hartmann u. Hauers 680.  
 — des Buchenholztheeres; von H. Grätzel 605.  
 Krystallisation und chemische Umsetzung; von G. Brügelmann 862.  
 Kuhmilch, frische, Gehalt freier Fettsäuren; von C. Arnold 291. 321.  
 Kupfergehalt des Brodes; von v. d. Berghe 698.  
 Kupfersulfat, basisches; von J. Steinmann 626.  
 Kupfer und Blei, volumetrische Bestimmung; von Cassamajor 702.

## L.

Labessenz, Bereitung; v. J. Nessler 681.  
 Lackritzen, Prüfung auf Gummi; v. Madson 312.  
 Lactation, Einfluss der Mittel; von Dolan und Wood 714.  
 Latwergen, Mittel zur Aufbewahrung; von Mordagne 224.  
 Leberthran, Jodgehalt; v. M. Bird 372.  
 — Phosphor- und Jodgehalt; von P. Carles 468.  
 — Vergleich der Handelssorten; von P. Carles 467.  
 — Warnung vor Gebrauch 557.  
 — Zusätze bei dem Einnehmen; von F. Fairthorne 154.  
 Legirungen durch Druck; von W. Spring 370.  
 Leinsamenasche, Bestandtheile; v. Landreau 388.  
 Levulose, Darstellung und Verhalten; von Jungfleisch und Le-franc 145.  
 Liatris odoratissima; von Wood 377.

Lichen esculentus, Bestandtheile; v. E. Lacour 125.  
 Licht, electrisches, Wirkung auf Pflanzen; von Siemens 57.  
 — Wirkung auf Infusorien; von Tyndall 65.  
 Liq. Aluminii acetici, von Th. Poleck 257.  
 — — Vorschrift; v. Th. Poleck 266.  
 — — Nachtrag; von Vulpus 268.  
 Lithiumsalze; von Rammelsberg 706.  
 Luft, Kohlensäuregehalt; von J. Reiset 786.  
 — Staub und Mischung dess.; von J. Fodor 308.  
 Lupinin, Verhalten; von G. Baumert 861.

## M.

Macleya cordata, Alkaloidgehalt; von Eykman 374.  
 Magensaft, Gewinnung; v. P. Chaptout 944.  
 Magnesia alba, Zusammensetzung; von K. Kraut 180.  
 Magnesium, bas. essigsaures, Darstellung und Verwendung; von W. Kubel 620.  
 Maiblumen, Wirkung; v. A. Langlebert 941.  
 Malaria, Parasit der Krankheit; von Richard 462.  
 Maltose, Verhalten; von E. Meissel 300.  
 Mandeln, Anbau in Californien; von M. J. Murphy 553.  
 Mangansalze, Einwirkung v. Ozon; von Maquenne 631.  
 Manna, Verfälschung; von A. Jandous 306.  
 Maassanalyse, Vortrag; v. E. Reichardt 881.  
 Mehl, mikroskopische Prüfung; von Chr. Steenbach 70.  
 — Unterscheidung von Roggen u. Weizen; von Wittmack 460.  
 Mel depurat, haltbarer; von E. Mylius 681.  
 Menschenfett, Zusammensetzung; v. L. Langer 306.  
 Metalle, flüssige, specif. Gewicht; von A. Winkelmann 845.  
 Metallpulver, comprimirt; von C. Roberts 692.

- Metallsalze, vergleichende Giftigkeit; von Ch. Richet 538.
- Metallisirung, verschiedenfarbige durch Electricität; von Weil 472
- Methylenchlorid, Verfälschung; von C. Trab 762.
- Migraine, Cannabis indica dageg. 134.
- Mikrochemische Reactionen unter dem Mikroskop; v. A. Tschirch 801.
- Mikroskopische Reactionen; Vortrag von Tschirch 801.
- Milch, ansteckende; von Bouchardat 701.
- conservirte, Veränderungen; von O. Löw 705.
- fadenziehende; von Schmidt 844.
- Frauen-, Verschiedenheit; von C. Krauch 101.
- freie Fettsäuren darin; von C. Arnold 291.
- normale Kuh-; von Camerun 308.
- Vermehrung der Absonderung; von Anderson 762.
- Milchabsonderung, Wirkung der Mittel; v. Dolan u. Wood 714.
- Milchferment; von E. Kern 461.
- Milchsäure, Darstellung; von H. Kiliani 622.
- Darst. a. Traubenzuckerv. Kiliani 302.
- in den Muskeln bei Todtenstarre; v. R. Bohm 307.
- Mineralfett, Gehalt an freier Säure; von W. Lenz 678.
- Mitesser, Mittel dagegen; von Unna 204.
- Molybdänlösung, Darstellung und Anwendung; von Kupferschläger 528.
- Monochlorcamphor, neuer; von Cazeneuve 784.
- Monophenylborechlorid und Derivate; von A. Michaelis und P. Becker 301.
- Morchel, schädliche Wirkung; von E. Ponfick 686.
- Morphin, Codein und Atropin, Farbenreactionen; von Vitali 314.
- Gewinnung mit Oxalsäure; von Alessandri 691.
- Umwandlung in Codein; von E. Grimann 227.
- Morphinbestimmung im Opium; v. Portes und Langlois 139.
- Morphinbromhydrat, Darstellung; von Patrouillard 383.
- Morphingehalt, Bestimmung im Opium; von E. W. Schmitt 391.
- Morphium, Lösung in Oel; von Larochette 937.
- sulfuric. Löslichkeit; von H. Hager 296.
- Morphiumsulfat, Löslichkeit; von F. B. Power 470.
- Moschus, amerikanischer; von R. Faithorne 943.
- Mundwasser; von H. Rollins 790.
- Muskeln, Einfluss verschiedener Stoffe; von Kobert 694.
- Mutterkorn, Ersatz; von J. H. Hahn 148.

## N.

- Nährwerth verschiedener Nahrungsmittel; von Stutzer 774.
- Nahrung, Bleiaufnahme, tägliche; v. Gautier 535.
- Nahrungsmittel, Bestimmung des Gehaltes an Salicylsäure durch Colorimetrie; von Pellet und de Grobert 140.
- Nährwerth; von Stutzer 774.
- Naphtalin gegen Scabies; von Fürbringer 363.
- Reinigung; von G. Lunge 123.
- Naphthol, Wirkung; v. A. Neisser 59.
- Nasencatarrh, Mittel dagegen; von F. Ffollioth 379.
- Natriumacetat zur Heizung; von Ancelin 142.
- Natriumäthylat, Darstellung; von L. Smith 692.
- Natriumarseniat, Verfälschung; v. Letter 133.
- Natriumcarbonat gegen Mandelbräune; von Giné 73.
- Natriumnitrat, Zersetzung durch Thonerde; von G. Lange 298.
- Natriumsalicylat, Wirkung auf den Harn; von Deplats 474.
- Natr. subsulfurosum, Anwendung; von Ide 55.
- tannicum, Darstellung und Anwendung; von R. Lewin 296.
- Natriumsulfat, Zersetzung durch Calciumcarbonat; v. G. Lange 297.
- Natron, sulphophenyl. und sulphocrescyls. als Abführmittel; von Rabuteau 470.
- und Kali, Gehalt in Quellwasser; von Cloëz 385.
- Nauseaticum, Anti- 937.

Nessler's Flüssigkeit gegen Pflanzenungeziefer 458.  
 New-York, Sterblichkeit; von L. Loomis 159.  
 Nicotin, Bestimmung; von R. Kissling 214.  
 — — im Tabak; von J. Skalweit 113.  
 Nicotingehalt des indischen Hanfs fraglich; von Bradbury und Siebold 64.  
 Nicotinreaction; v. C. Arnold 561.  
 Nigella damascena und sativa, Eigenschaften der Samen; von Greenish 373.  
 Nitrite, Nachweis im Wasser; von Ch. Ekin 629.  
 Nitrootropin; von Vitali 375.  
 Nudeln mit Anilin gefärbt; von Mercier 467.  
 Nuphargerbsäure; von W. Grüning 755.  
 Nupharin; von W. Grüning 600.  
 Nymphaea, Nuphar, Anwendung; v. Landerer 56.  
 Nymphaeaceen, Alkaloide; von W. Grüning 599.  
 — Bestandtheile; von W. Grüning 589. 736.  
 Nymphaeagerbsäure; v. W. Grüning 747.

## O.

Oedemflüssigkeit, Zucker darin; v. O. Rosenbach 552.  
 Oenas Afer, Ersatz der Canthariden; von Armengue 690.  
 Ohren, Hören auf dens.; von L. P. Thompson 226.  
 Oleate und Oleo-Palmitate, Wirkung u. Bereitung; von Wolff 135.  
 Ol. folior. Cinnamom. ceylan.; v. E. Schaer 492.  
 Ol. Thymi, Prüfung auf Thymol; von Hager 762.  
 Olfactorium anticatarrhoicum; von Hager 615.  
 Oliven, Anbau in Californien; von J. B. Argenti 553.  
 Omphalocarpus procera, Bestandtheile der Früchte; v. Naylor 315.  
 Opium, Bestimmung des Morphingehaltes; von E. W. Smith 391.  
 — — von Portes und Langlois 139.

Opium, bulgarisches; von A. Teegarten 933.  
 — Gehalt an Porphyroxin; von K. S. Dey 312.  
 — Rauchen und Essen; von McCallum 314.  
 — Trockenverlust; von Portes 935.  
 — verschiedenen Ursprungs; von A. Teegarten 933.  
 Oxalsäure, synthetische; v. V. Merz und W. Weith 708.  
 — Verhalten zu Glycerin; von Lorin 381.  
 Ozokerit, specif. Gewicht; von E. Dieterich 455.  
 Ozon, flüssiges; von Hautefeuille und Chappuis 777.  
 — Umwandlung und Sauerstoff; von J. Remsen 767.  
 — Wirkung auf Mangansalze; von Maquenaë 631.  
 — und Sauerstoff, Uebergang; von Chappuis u. Hautefeuille 854.  
 — u. Wasserstoffsperoxyd, Bildung; von S. Kappel 574.  
 Ozonreactionen; v. Mailfert 698.

## P.

Pain-Expeller; v. Gerhardt 616.  
 Papayotin und Pepsin, Vergleich; von E. Geissler 451.  
 Papier, Lösch- zur Entfernung von Tintenflecken 618.  
 — saure Reaction; von Feichtinger 763.  
 — Sicherheits-, für Wechsel; von N. J. Heckmann 122.  
 Paraffin, Reinigung; von E. von Hächt 124.  
 — specif. Gewicht; von E. Dieterich 455.  
 Paullinia Cupana, Samen ders.; v. H. Zohlenhofer 641.  
 Pentathionsäure, Existenz; von W. Spring 767.  
 Pepsin und Papaïn, Wirkung; von A. Wurtz 527.  
 — und Papayotin, Vergleich von E. Geissler 451.  
 Persea gratissima, schmerzstillendes Mittel; von Fröhling 205.  
 Perubalsam, Prüfung; v. Schlickum 498.  
 Petroleum, festes; von P. N. Dittmann 122.

- Petroleum aus Schiefer und Quellen, verschiedenes Verhalten; von Allen 62.
- Petroleumlampen als Ersatz für Spiritus-; von Münder 54.
- Pfefferminzöl, Absorptionsspectren; von C. H. Wolff 295.
- Pflanzen, Bewegung sensitiver; von Warner 546.
- Mittel gegen das Ungeziefer ders.; von J. Nessler 458.
- Phosphorescenz; von L. Crié 527.
- Trocknen fleischiger; von Lallemand 546.
- Veränderungen; von G. Smith 546.
- Verhalten im Licht und Dunklen 546.
- Pflanzenauszüge, Gelatiniren ders.; von A. Peltz 616.
- Pflanzenentwicklung bei electrischen Lichte; von Siemens 57.
- Pflanzenpulver, Prüfung; von W. Lenz 106.
- Pharmacopöe, internationale; von v. Waldheim 673.
- Phenacetolin, neues Farbenreagens; von Degener 366.
- Phenol, Verbindung mit Kohlen-säure; von A. Klepl 706.
- Verbindung mit Schwefligsäureanhydrid; von A. Hölzer 706.
- Phenole, Bildung der Säureäther; von P. Basinski 766.
- Phosphate, Verhalten gegen Lackmus; von Filhol und Senderens 630.
- Phosphenylchlorid, Homologen; v. A. Michaelis und Cl. Paneck 623.
- Phosphor, Ursache des Leuchtens; v. J. Corne 857.
- Ursache der Vergiftung und Terpenthinöl dagegen; v. Mireau 220.
- Phosphorescenz von Pflanzen; von L. Crié 527.
- Phosphorsäurebestimmung durch Molybdänsäure; v. Stünkel, Wetzke und Wagner 846.
- der Versuchstationen; Prüfung; von R. Kissling 212.
- durch Uralösung, Genauigkeit; von Guerin 541.
- Phosphorsäure, Titrirung mit Silberlösung; von E. Perrot 139.
- Phosphorvergiftung; von Landerer 56.
- Photometer, athermisches; v. Coulon 155.
- Phthisis, Glycerin dagegen; v. Jacoud 471.
- Pilocarpin, Verhalten und Identität; von Chastaing 636.
- verschiedene Wirkung; von Christenson 312.
- Wirkung auf Haare; von Pren-tias 232.
- Zersetzung; von Chastaing 384.
- Pilzcellulose, Verhalten; von Richter 57.
- Pinguicula vulgaris, Krystalloide darin; von Russow 121.
- Piperin, künstliches; von L. Rügheimer 627.
- Pipette, practische; von A. Meyer 524.
- Platinirung, kalte von Metallen; von H. Hager 299.
- Platinmohr zur Verbrennung; von Demel 370.
- Plumb. tannicum, haltbares 770.
- Porphyroxin, Gehalt des Opiums; von K. S. Dey 312.
- Porrigofavosa, Ursprung; v. McCall Anderson 694.
- Prolapsus ani, Ergotin dagegen 471.
- Propylbenzoësäure, Darstellung; v. R. Meyer und E. Müller 557.
- Pseudokohlenstoffe; von Cross und Becan 690.
- Ptomaine und Alkaloïde, Unterscheidung; von H. Beckurts 104.
- Ptomaine und Bedeutung für gerichtliche Fälle; v. Th. Husemann 270.
- Pyrogallussäure; Wirkung auf die Haut; von C. Hupler 781.

## Q.

- Quassiin; v. A. Christensen 481.
- Quecksilberchlorid, Verhalten gegen schweflige Säure; von Debray 853.
- Quecksilberoxyd, Ursache der verschiedenen Färbung; v. Comère 222.
- Quecksilbersalicylate; v. Lajoux u. Grandval 533.

## R.

- Rad. Belladonnae, Bedeutung des Stärkemehlgehaltes; von Fr. Budde 414.

- Rad. Helenii, Anwendung als Arzneimittel; von Korab 364.  
 Resina Pini, specif. Gewicht; von E. Dieterich 455.  
 Resorcin; von E. Schmitt 632.  
 Rhabarber, Bestandtheile der Wurzeln; von F. Beilstein 451.  
 — mährische, Ersatz für chinesische 696.  
 Rhabarbersorten, Unterscheidung; von F. Beilstein 451.  
 Rheumatismus, Mittel dagegen; von MacLagan 379.  
 Rhododendron occidental., Bestandtheile; von Troppmann 552.  
 Ricinusöl, wirkender Stoff; von Wayne 233.  
 Ringwurm, Mittel dagegen; v. Besnier 234.  
 Roggen- und Weizenmehl, Unterscheidung; von Wittmack 460.  
 Rosinen aus Californien 552.  
 Rubidium- und Caesiumverbindungen; von Selterberg 231.  
 Rubus villosus; von Ch. Johnson 392.  
 Ruffle's Stickstoffbestimmung; von G. Fassbender 764.  
 Rum, Bay-; von Riese 771.  
 Runkelrüben zur Weinbereitung; v. J. Lefort 712.  
 Runkelrübenwein 388.
- S.**
- Saccharin, Verhalten; von H. Kiliani 622.  
 Safran, Verfälschung und Nachweisung; von C. H. Wolff 682.  
 Salicin gegen Rheumatismus; von MacLagan 379.  
 Sauerstoff und Ozon, Uebergang; von Chappuis und Hautefeuille 854.  
 Salicylaldehyd, antiseptische und antizymotische Wirkung; von Christensen 789.  
 Salicylsäure als erweichendes Mittel; von Unna 776.  
 — antiseptische Wirkung; von Robinet und Pellet 776.  
 — Auffindung im Harn; von Siebold und Bradbury 61.  
 — Bestimmung durch Colorimetrie; von Pellet und de Grobert 140.  
 Salicylsäure, fragliche Wirkung; von Greenhow 936.  
 — gegen gelbes Fieber; von Walls White 72.  
 — Vorkommen in den Veilchenarten; v. Mandelin 378.  
 — Camphor, Bereitung 313.  
 — Quecksilbersalze; von Lajoux und Grandval 533.  
 Salpeter- und salpetrige Säure, Bildung; v. S. Kappel 567.  
 Salpetersäuren, Bestimmung als Ammoniak; von A. Guyard 703.  
 Salpetrige Säure, Reagens darauf; von A. Jorissen 455.  
 — und Salpetersäure, Bildung; von S. Kappel 567.  
 Salzbrunn, Analyse des Oberbrunnens; von Fresenius 622.  
 Salzsäure, Bereitung aus Chlorcalcium 298.  
 Santelholzöl, Verhalten und Eigenschaften; von Chapoteaut 526.  
 Sassafrasöl, Verfälschung; von Miller 770.  
 Sauerstoff als Heilmittel 206.  
 — rasche Darstellung; von M. Voraceck 369.  
 Sauerstoffgehalt natürlicher Wasser; von Th. Weyl und X. Zeitler 365.  
 Scabies, Mittel dagegen; von Vidal 388.  
 Scabies, Naphtalin dagegen; v. Fürbringer 363.  
 Schiesspulver, Theorie; von Debas 624.  
 Schmelzpunkt der Fette, Bestimmung; von Kratzshmer 763.  
 Schwamm, Neuseeland- 546.  
 Schwefel, Bestimmung in Kiesen; v. F. Böckmann 213.  
 — gebundener in der Steinkohle; von O. Helm 37.  
 — Gewinnung dess.; von de la Tour und du Brenil 224.  
 — spec. Gewicht; v. W. Spring 227.  
 — Valenz; von M. Demarcay 625.  
 — Wiedergewinnung aus Sodarückständen; von Chance 688.  
 — und Sulfide der Alkalien, Umsetzung; von Filhol 225.  
 Schwefelsäuren, Vergiftung damit; von Landerer 56.  
 Schwefelkiese, Bestimmung des Schwefels; von F. Böckmann 213.

- Schwefelkohlenstoff, Reinigung; von P. Palmieri 934.  
 Schwefelsäure, Bestimmung des spec. Gewichtes; von H. Hager 932.  
 — Mittel zur schnelleren Bestimmung; von Ziegeler 212.  
 — neue Reinigung; von Tjaden Moddermann 613.  
 Schwefelsäuren, Gefrierpunkte; von G. Lunge 149.  
 Schweflige Säure, Nachweis; von Liebermann 371.  
 Schwefelstickstoff; von Berthelot und Vieille 702.  
 Schweinefett, Verfälschung; v. Matte 693.  
 Schweisse, Nacht-, Mittel dagegen; von Wolfenden 938.  
 Schwindsucht, Glycerin dagegen; v. Jaccoud 471.  
 — Mittel dagegen; v. Thiebaud 852.  
 Sebum, spec. Gewicht; v. E. Dieterich 455.  
 Seekrankheit, Mittel dagegen; von Cory 936.  
 Senf, Analyse dess.; von Leeds und Everhart 848.  
 Sennesblätter, gepulverte, Prüfung; von W. Lenz 106. 578.  
 Sierra Salvia gegen Rheumatismus; von Cornstock 205.  
 Sikimin; von Eykman 367.  
 Silber, bleigsaures; von J. Krutwig 628.  
 — Nachweis von Spuren im Bleiglanz; von J. Krutwig 299.  
 — Reductionsverfahren; v. Soltsien 201.  
 Silberbromid, Veränderungen durch Licht; von Tommasi 525.  
 Sinodor; von W. Kubel 621.  
 Skunk. Parfum 233.  
 Sodarückstände, Wiedergewinnung des Schwefels; von Chance 688.  
 Spectren, Absorptions-, neue; von C. H. Wolff 295.  
 Spermaflecken, Untersuchung; von Vogel 211.  
 Spiritus, Bay-; von Riese 771.  
 Spirituslampen, Ersatz durch Petroleum; von Münder 54.  
 Spir. aether. nitrosi, Bestimmung des Aethers; von H. L. Warne 390.  
 Stärke, Formel; von F. Salomon 707.  
 Stärkeglanz, flüssiger 65.  
 Stärkekörner, Structur; von A. Meyer 210.  
 Stärkemehlgehalt v. Rad. Belladonnae, Bedeutung; von Fr. Budel 414.  
 Stärkezucker, Nachweis; von C. H. Wolff und E. Geissler 930.  
 Stahl, Erklärung der Cementirung; v. S. Marsden 869.  
 — flüssiger, spec. Gewicht; von Petruschewsky 370.  
 — Härten durch Druck; von L. Clemondot 707.  
 — und Eisen, Verschiedenheit; von Forquignon 130.  
 Stanniol, bleihaltiges; v. E. Herbst 932.  
 Staub, Mischung und Wirkung; von J. Fodor 308.  
 Stearin, spec. Gewicht; von E. Dieterich 455.  
 Steinkohle, gebundener Schwefel darin; von O. Helm 37.  
 Steinkohlenstaub, Bedeutung bei schlagenden Wettern; von Abel 225.  
 Steinöl als Heizmaterial; von Gulishambarof 945.  
 Stib. sulfur. aurant, Mischung; von Masset 144.  
 Stickstoff, Bestimmung nach Ruffe und Taamm-Guyard; von C. Arnold 924.  
 Stickstoff, reiner, Gewinnung aus Luft; von Flight 372.  
 Stickstoffbestimmung nach Ruffe; von G. Fassbender 764.  
 Stickstoffhaltige Nährstoffe in Futtermitteln; von W. Klingenberg 364.  
 Straussenei, fossiles, Bestandtheile; von Balland 155.  
 Strontianit, Vorkommen in Westphalen; von E. Venator 207.  
 Strontium, Baryum und Calcium. Trennung; von J. Mesescherski 847.  
 Strychnin, Gegengift; von G. Williams 375.  
 — Gegengift 547.  
 — Lösung und Isolirung; von Allen 554.  
 Strychnos nux Vomica, Alkaloide und Verhalten; v. Shenstone 377.  
 Storax, amerikanischer; von F. A. Flückiger 646.  
 — — von W. v. Miller 648.  
 Styra liquidus; v. F. A. Flückiger 646.

- Subcutane Arzneilösungen, spec. Gew.; von C. Arnold 46.  
 Succ. Liquiritae, Prüfung a. Gummi; von Mudson 312.  
 Sulfurylchlorid, Reactionen; von P. Köchlin und K. Heumann 704.  
 Suppositorien, nährend; v. Spencer 771.  
 Syr. Sarsaparillae compos., Vorschrift; von Fairthorne 393.

## T.

- Tabak, Bestimmung des Nicotins; von J. Skalweit 103.  
 — Wirkung auf Geschlechtsorgane; v. Jacquemart 307.  
 Tabaksrauch, Bestandtheile; von R. Kissling 612.  
 Tanacetin; von O. Leppig 368.  
 Tanacetum vulgare, Bestandtheile; von Leppig 368.  
 Tannin. albuminat. alkal.; von R. Lewin 297.  
 Tannin. albuminatum; von R. Lewin 297.  
 — Arzneiformen; von R. Lewin 296.  
 Tanninreaction im Wasser; von Jorissen 711.  
 Tartar. natronat. Verunreinigung; von A. Jandous 306.  
 Tellur, Verhalten zu Schwefelsäure; von R. Weber 619.  
 Temperatur- und Farbensinn; v. W. Preyer 548.  
 Terpenthinöl, ozonisirtes, als Antisepticum; von Kingzett 233.  
 Thalliumsalze; von Rammelsberg 706.  
 Theeschmecker; von C. L. Dana 153.  
 Theobromin, Darstellung und Verhalten; von H. Piessler 53.  
 Thevetia neriifolia, Bestandtheile; von Warden 310.  
 Thevetin; von Warden 310.  
 Thonerde, Beryllerde und Kieselsäure, mikroskop. Unterscheidung; v. H. Reinsch 68.  
 Thymianöl, Bestimmung des Thymolgehaltes; von Hager 762.  
 Thymol, Absorptionsspectren; von C. H. Wolff 295.  
 — Bestimmung im Ol. Thym.; von Hager 762.

- Tinte, Copir-, Attfields 65.  
 — Löschpapier zur Beseitigung der Flecke 618.  
 Todtenstarre, Milchsäurebildung fraglich; von R. Bohn 307.  
 Tonga; von J. Möller 851.  
 Tongue; von Wood 377.  
 Traubenzucker, Darstellung von krystallisirtem 629.  
 — — von reinem; von W. Müller 766.  
 Trichinen im Fettgewebe; von J. Chatin 60.  
 Tripolith, Zusammensetzung; v. Th. Petersen 70.  
 Tropfglas, neues 617.  
 Tuckahoe; von Berkeley 58.  
 Turnera aphrodisiaca und diffusa; von J. Urban 187.

## U.

- Umbelliferon, Abkömmlinge; von E. Posen 150.  
 Ungt. Hydrarg. ciner., Bereitung von Th. Hoglan 796.  
 Unterjodigsaur. Kalk, Bildung; von G. Lange und Schoch 861.  
 Unterphosphorige Säure, Darstellung und Eigenschaften; von Berlinger 769.  
 Unterphosphorigsaurer Kalk, Darstellung; von Short 544.  
 Unterphosphorsäure; v. Th. Salzer 231.  
 Untersalpetrige Säure, Bildung; von W. Zorn 627.  
 Unterschweifigs. Natrium, Anwendung; von Ide 55.  
 Unverbrennliche Gewebe, Mittel zur Herstellung; von P. Rabe 459.  
 Uran, Eigenschaften; von C. Zimmermann 611.  
 Urano-Thorit, Zusammensetzung; v. Parson 126.  
 Ustilago Maidis, Anwendung und Bestandtheile; von J. H. Hahn 148.

## V.

- Vanadintrichlorid; von W. Halberstadt 704.  
 Vanille, Ersatz; v. Th. Wood 377.  
 Vanilleextract, Darstellung; von G. W. Kennedy 773.



- Vaselin, Prüfung auf Säuregehalt; v. W. Lenz 678.  
 Veratrin, Gewinnung mit Oxalsäure; von Alessandri 691.  
 Veratrum album und nigrum; von A. Meyer 81.  
 Verbandleinwand, Färbung ders.; von C. Gossard 464.  
 Verbandmittel, Wasserstoffsperoxyd; von Pean und Baldy 943.  
 Verbrennung, leuchtende, d. Aethers; von H. Perkin 862.  
 — raschere; von Johanson 368.  
 — — von F. Mylius 457.  
 — schwer verbrennlicher Körper; von Demel 370.  
 Verdauungsfermente und Dispepsie 203.  
 Vergiftung durch Blei in den Haaren; von Augier 945.  
 — mit Aconitin, Nachweis; von P. C. Plugge 20.  
 — mit Amilnitrit 316.  
 — mit Bromcamphor; von Rosenthal 307.  
 — mit den Samen von Euphorbia Lathyris; von Sudour und Caraven-Cachin 221.  
 — mit Epheubeeren 316.  
 — mit Gelsemiumextract; von Seymour 316.  
 — mit Kaliumbichromat; von Croice 528.  
 — mit Carbolsäure; von Inglessi 937.  
 — mit Phosphor; von Landerer 56.  
 — mit Schwefelarsen; von Landerer 56.  
 Verwandtschaft, chemische u. Krystallisation; von G. Brügelmann 862.  
 Verzinnung, kalte; v. J. Zilken 55.  
 Viburnum prunifolium, Anwendung 205.  
 Violarten, Salicylsäure darin; von Mandelin 378.  
 Visnagin und Visnagol; von Th. Malosse 394.

## W.

- Wachs und Ersatzmittel, spec. Gewicht; von E. Dieterich 455.  
 Wachsverfälschungen, Nachweis; von Peltz 471.  
 Warzen, Mittel dagegen; von W. A. Jamieson 871.  
 Wasser, Kali- und Natrongehalt der Quellen; von Cloëz 385.  
 — Mineral- von Salzbrunn; von Fresenius 622.  
 — Nachweis der Nitrite; von Ch. Ekin 629.  
 — natürliche, Sauerstoffgehalt; von Th. Weyl und X. Zeitler 365.  
 — Reaction des Tannin darin; von Jorissen 711.  
 Wasserbad, constantes; von Fr. Schimmel 617.  
 Wasserdampf, Zersetzung durch glühendes Eisen; von M. Rosenfeld 302.  
 Wasserstoff, Wirkung des frei werdenden; von Tommasi 867.  
 Wasserstoffsperoxyd, Anwendung; von Péan und Baldy 943.  
 — Darstellung und Verwendung; von P. Ebell 208.  
 — Wirkung auf Gährung und organ. Substanzen; von P. Regnard und P. Bert 782.  
 — und Ozon, Bildung; von S. Kappel 574.  
 Wechseelpapier, sicheres; von N. J. Heckmann 122.  
 Wein, Analyse; v. E. Geissler 683.  
 — aus Runkelrüben 388.  
 — — von J. Lefort 712.  
 — Bestimmung der Gerbsäure; von A. Girard 940.  
 — Chlorgehalt und Bestimmung; von J. Nessler und M. Barth 294.  
 — Nachweis des Fuchsin; von C. H. Wolff 682.  
 — — der schwefligen Säure; v. Liebermann 371.  
 — neuer Farbstoff; von Ch. Thomas 384.  
 Weine, gegypste und entgypste, von P. Carles 776.  
 — — Zulässigkeit ders.; v. M. Nencki 626.  
 Weinhefe, Bestimmung der Weinsäure; v. P. Carles 768.  
 Weinsäure, Bestimmung im Weinstein und der Hefe; von P. Carles 768.  
 — Umwandlung in Bernsteinsäure; von F. König 301.  
 Weinsäurereaction; von Fenton 540.  
 Weinstein, Bestimmung der Weinsäure; von P. Carles 768.

- Weissblech, Nachweis des Bleis; von Saidemann 613.  
 Weizen- und Roggenmehl, Unterscheidung; von Wittmack 460.  
 Wismuthjodid, Verbindungen mit Alkaloiden; von K. Kraut 230.  
 Wismuthnitrat und Cyankalium, Einwirkung; von Meier 313.  
 Wismuthoxyd, neues; von Meier 313.  
 Wunden, Ansteckungsdauer; von Davaine 473.  
 Wurmmoos; von Bignone 66.
- Z.**
- Zahnschmerzen, Jodoform dagegen; von Schaff 456.  
 Zahnschmerzmittel; von Garrison 556.  
 Zimmt, chinesischer, Abstammung; v. F. A. Flückiger 835.  
 Zimmtöl, ätherisches, der Blätter; v. E. Schaer 492.  
 — Verhalten und Unterscheidung; von Woodland 63.  
 Zimmtsäure, antiseptische Wirkung; von Barnes 769.  
 Zingiber officin., Bestandtheile; von Thresh 770.  
 Zink, Einfluss der Wärme; von S. Kalischer 150.  
 — zu Conservenbüchsen, Warnung; v. J. Nessler 49.
- Zinkäthyl u. -methyl, Wirkung auf gechlorte Aldehyde; von K. Garzarolli-Thurnlackh 68.  
 Zinkmetall, neues; v. Phipson 138.  
 Zinksulfat, Reinigung; von V. de Vyvere 872.  
 — — von Eisen; von H. Prunier 714.  
 Zinn, Einwirkung der Säuren auf bleihaltiges 547.  
 — kalte Verzinnung; v. J. Zilken 55.  
 — Scheidung von Antimon; von A. Weller 767.  
 Zinnitrat, Bildung und Zersetzung; von R. Weber 765.  
 Zucker, Bestimmung mit Fehling's Lösung; von Boiret 475.  
 — Nachweis des Stärke- in Gemischen; von C. H. Wolff und E. Geissler 930.  
 — Milch-, Import nach Amerika 232.  
 — Rohr-, Formel; von Th. Pfeiffer und B. Tollens 229.  
 — — Oxydation durch Chromsäure; v. C. Heyer 336.  
 — — — durch Kaliumpermanganat; von C. Heyer 430.  
 — Trauben-, Darstellung von krystallisirten 629.  
 — — Darstellung von reinem; von W. Müller 766.  
 — — und Harnsäure, Zersetzung durch Alkalien; von M. Nencki 228.  
 — in Oedemflüssigkeiten; von O. Rosenbach 552.

## II. Bücherschau.

- Annual Announcement of Philadelphia College of Pharmacy; von W. Lenz 236.  
 Annali di Chimia applicata; von G. Vulpus 396.  
 Arendt, R., Technik der Experimentalchemie; von C. Gaenge 75. 560.  
 Beilstein, F., Organische Chemie; von C. Jehn 400. 954.  
 Bell, J., Analyse u. Verfälschung der Nahrungsmittel; von C. Jehn 717.  
 Boeke, J. D., stöchiometrische Aufgaben; von C. Jehn 800.  
 Boettger, H., Apothekenreformbewegung in Deutschland; von G. Hofmann 720.  
 Boettger, H., Reichsgesetzliche Bestimmungen; von G. Hofmann 397.  
 Bokorny, Th. u. O. Loew, Ursache des Lebens; v. C. Hartwich 159.  
 Borgmann, E., Neubauer's Analyse des Harns; von C. Jehn 799.  
 Caspari, N., Trinkwasser; von E. Reichardt 74.  
 Catalogue of the Massachusetts College of Pharmacie; von G. Vulpus 719.  
 Cohn, F., die Pflanze; v. Hartwich 557.  
 Dammer, O., Lexicon der angewandten Chemie; von G. Hofmann 80.  
 Dragendorff, G., Pflanzenanalyse; von C. Jehn 158.

- Elsner, F., Praxis des Nahrungsmittelchemikers; von G. Hofmann 798.
- Erleameyer, Lehrbuch der organischen Chemie; von C. Jehn 478.
- Eykman, J. F., die Alkaloide der Papaveraceen; von C. Jehn 479.
- Feichtinger, Henkel's Grundriss der Waarenkunde; v. G. Hofmann 397.
- Fleischer, R., Jahresbericht über die gesammten Wissenschaften u. Künste; von A. Geheeb 952.
- Flückiger, F. A., die Chinارينden; von A. Tschirch 951.
- — Pharmacognosie; v. R. Kemper 876.
- Fresenius, R., Zeitschrift für analytische Chemie; v. E. Reichardt 240.
- Garcke, A., Wagner's Pflanzenatlas; von M. Schulze 559. 877.
- Geissler, E., Kalender; von E. Reichardt 877.
- Gmelin-Kraut, Handbuch d. Chemie; von E. Reichardt 239.
- Goeppleroeder, F., Bildung von Farbstoffen; von G. Vulpius 78.
- Hager, H., Commentar zur Pharmacop. Germ. edit. alt.; v. G. Hofmann 949.
- — Handbuch d. pharmaceut. Praxis; von G. Hofmann 400.
- Hager's Untersuchungen; v. G. Hofmann 157. 950.
- Hehner, O., Alkoholtabelle 878.
- Hilger u. Husemann, Pflanzenstoffe; von R. Kemper 239.
- Hock, C., Ermittlung der Gifte durch das Spectroskop; von C. Jehn 799.
- Hoffmann's Pflanzenatlas; von M. Schulze 240. 559.
- Huppert, H., Harnanalyse; v. C. Jehn 715.
- Jacobsen, E., chemisch-technisches Repertorium; v. G. Hofmann 876.
- Jaeger, G., Encyclopädie der Naturwissenschaften; von A. Geheeb 318. 395. 637.
- Karsten, H., Deutsche Flora; von A. Geheeb 318. 716. 954.
- Klein, J., Revue der Fortschritte der Naturwissenschaften; von C. Jehn 320. 400. 954.
- Koenig, J., Menschliche Nahrungs- und Genussmittel; von C. Jehn 716.
- — Untersuchungssämter f. Nahrungs- und Genussmittel; von G. Hofmann 797.
- — Zusammensetzung und Werth der menschlichen Nahrungsmittel; von C. Jehn 477.
- Kohlmann, B. und R. Freerichs Rechentafeln; von C. Jehn 320.
- La Espana scientifica; von G. Vulpius 718.
- Lehmann, A., Zeitschrift für das chemische Grossgewerbe; v. G. Hofmann 157.
- Loew, O. u. Th. Bokorny, Ursache des Lebens; v. C. Hartwich 159.
- Lorinser, A. W., Schwämme; von A. Geheeb 74.
- Lorscheid, anorganische Chemie; von C. Jehn 879.
- Masing, A., Eigenschaften des Brenzcatechin; von C. Jehn 800.
- Mauthner, E. u. J. Klob, die Eugänaischen Thermen; v. E. Reichardt 798.
- Medicus, L., qualitative Analyse; von C. Jehn 716.
- Mehu, Ovariencysten; v. G. Vulpius 76.
- Meyer, R., die aromatischen Verbindungen; von C. Jehn 478.
- Michaelis, A., Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie; von C. Jehn 879.
- Moldenhauer, Th., das Weltall; von G. Hofmann 80.
- Moeller, A. J., Untersogelsen af pathologisch Urin; von A. Meyer 559.
- Moser's Notizkalender 240.
- Nichols, R., Temperature of freshwater; von G. Vulpius 397.
- Post, J., chemisch-technische Analyse; von C. Jehn 319.
- Raspe, Fr., Heilquellenanalyse; von E. Reichardt 798.
- Report of the International Pharmaceutical Congress; v. G. Vulpius 235.
- Richter, M., Tabellen zur Analyse; von C. Jehn 558.
- Schlickum, O., Kalender; v. Bertram 880.
- Schlitzberger, S., Mykologie; von A. Geheeb 317.
- Schmidt, A., Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie II. Band; von C. Jehn 398.
- Schneider, C. u. A. Vogl, Commentar zur Oestreich. Pharmacopöe; von R. Kemper 238.
- Schuchardt, B., die Vergiftungen; von C. Jehn 236.
- Seubert, K., Handbuch der allgemeinen Waarenkunde; v. G. Hofmann 950.
- Staas, W., Apothekergesetze; von G. Hofmann 558.

Sydow, P., die Moose Deutschlands; von A. Geheeb	317.	Vormann, W. H., Davos; von A. Geheeb	955.
Taylor, F. A., Impfung; v. G. Vulpus	718.	Wagner's Jahresbericht d. technischen Chemie; von E. Reichardt	559.
The Chimist Journal; v. W. Lenz	235.	Zimmermann, Schmidlins populäre Botanik; von M. Schulze	877.

### III. Namenverzeichniss.

#### A.

Abel, Steinkohlenstaub bei schlagenden Wettern	225.	Bareau, Nachweis von Brom im Harn	219.
Ancelin, Heizung mit Natriumacetat	142.	Barnes, antiseptische Eigenschaften der Zimmtsäure	769.
Allan, Wirkung des Ergotins	55.	— Amylnitrit gegen Strychninvergiftung	547.
Allen, Unterscheidung des Petroleums aus Quellen oder Schiefer	62.	Barth, M. und J. Nessler, Chlorbestimmung im Wein	294.
— Isolirung von Strychnin	554.	Bartols und Pagasogli, Zerfallen der Electroden	689.
Allesandri, Gewinnung der Alkaloide mit Oxalsäure	690.	Basinski, F., Darstellung der Phenoläther	766.
Anderson, Gossypium barbadense, Verwendung	762.	Baumert, G., Verhalten des Lupinin	861.
— McCall, Ursprung von Porrigo favosa	694.	Becan und Cross, Pseudokohlenstoffe	690.
Anneesens, Alcapton im Harn	382.	Becker, P. und A. Michaëlis, Monophenylborechlorid und Derivate	301.
Anneesens, C., Apomorphin. muriat.	871.	Beckurts, H., Unterscheidung der Leichen- und Pflanzenalkaloide	104.
Armengue, Ersatz für Canthariden	690.	Behr, A., Darstellung von krystallisirtem Traubenzucker	629.
Arnold, C., Bestimmung des Harnstoffs mit unterbromigs. Natron	356.	Beilstein, F., Bestandtheile von russischem Rhabarber	451.
— — des Stickstoffes	924.	— — und E. Wiegand, Verhalten von Aethylenbromid	627.
— — Farbenreactionen der Alkaloide	561.	— — und Heidenreich, Werthbestimmung der Desinfectionsmittel	60.
— — Freie Fettsäuren in frischer Kuhmilch	291.	Berghe, van d., Kupfergehalt des Brodes	698.
— — Lösungen zu subcutanem Gebrauche, spec. Gew.	46.	Beringer, unterphosphorige Säure	769.
Aubin und Müntz, Kohlensäuregehalt der Luft	787.	Berkeley, Tuchahoe, Indianbread und Indianloaf	58.
Augier, Bleivergiftung durch die Haare	945.	Berthelot und Vieille, Schwefelstickstoff	702.

#### B.

Balland, fossiles Straussenei	155.	Bert, P., Froschgift	147.
Bamberger, E. u. J. Philipp, Arsen- und Jodverbindungen	151.	— — Grenze der Wirkung anästhetischer Mittel	530.
Barbieri, J. und E. Schulze, Vorkommen von Allantoin und Asparagin	371.	— — Verdünnung der betäubenden Mittel durch Luft	379.
		— — und P. Regnard, Wirkung des Wasserstoffsuperoxydes auf Gährung und organische Substanzen	782.

- Bertram, Apothekerkalender von O. Schlickum 880.
- Besnier, Mittel gegen Ringwurm 234.
- Bevau und Cross, Zusammensetzung der Bastfasern 379.
- Biel, J., Prollius Methode der Alkaloidbestimmung in den Chinarinden 350.
- — Stärke der käuf. Bromwasserstoffsäure 210.
- Bignone, Wurmmoos 66.
- Bird, M., Jod im Leberthran 372.
- Boeckmann, F., Bestimmung des Schwefels in Kiesen 213.
- Böttcher, L., Condurangorinde 643.
- Bohm, R., Muskeln bei Todtenstarre 307.
- Boiret, die Zuckerbestimmung durch Fehling's Lösung 475.
- Boldy und Péan, Anwendung des Wasserstoffsuperoxyd 943.
- Bon Le, neue Anticeptica 944.
- Bornes, Anwendung von Amylnitrit 694.
- Bouchardat, ansteckende Milch 701.
- Boussingault, Zuckergehalt der Kaffeefrüchte 725.
- Bradbury und Siebold, Alkaloid im indischen Hanf 64.
- — Auffindung der Salicylsäure im Harn 61.
- Brenil, du und de la Tour, Gewinnung von Schwefel 224.
- Bretet, Nachweis kleinster Mengen Eiweiss im Harn 220.
- Brouardat und L'Hôte, Verbrauch u. Vergiftung mit Kaliumchlorat 216.
- Brügelmann, G., Bestimmung des spec. Gew. von Flüssigkeiten 611.
- — Krystallisation und chemische Verwandtschaft 862.
- Brunnengräber, C., Ferr. oxydat. sacchar. soluble 289.
- Buchner, G., Verhalten des Albumins zu Eisenchlorid 417.
- Buddel, Bedeutung des Stärkemehls in Rad. Belladonnae 414.
- Byasson, Bestimmung der Stickstoffverbindungen im Harn 856.
- Caraven-Cachin und Sudour, Giftigkeit der Samen von Euphorbia Lathyris 221.
- Charles, P., gegypste und entgypste Weine 776.
- — Handelssorten vom Leberthran 467.
- — Jod- und Phosphor im Leberthran 468.
- Carnot, A., Chromphosphat und Verwendung 710.
- Cassamajor, volumetrische Bestimmung von Kupfer und Blei 702.
- Casselmann, Alcapton 304.
- Cazeneuve, Camphor und Aldehyd 530.
- Dichlorcamphor 708.
- isomerer Dichlorcamphor 785.
- Nachweis von denaturirtem Alkohol 466.
- neuer Monochlorcamphor 784.
- Cervello, V., wirksamer Stoff von Adonis vernalis 462.
- Chance, Wiedergewinnung des Schwefels aus Sodarückständen 688.
- Chapoteaut, Gewinnung von Magensaft 944.
- Santelholzöl 526.
- Chappuis und Hautefeuille, flüsiges Ozon 777.
- — Sauerstoff und Ozon 854.
- Chaataing, Verhalten von Pilocarpin 636.
- Zersetzung des Pilocarpins 384.
- Chatin, J., Trichinen im Fettgewebe 60.
- Christenson, verschiedene Wirkung von Pilocarpin 312.
- Christensen, A., Quassia 481.
- Christides, antiseptische und antizymotische Wirkung des Salicylaldehydes 789.
- Classen, A., electrolytische Analysen 149.
- Clemendot, S., Härten des Stahls 707.
- Cloëz, Kali und Natron im Quellwasser 385.
- Clork und Dott, Reinigung des Chloroform 373.
- Clouët, Selbstentzündlichkeit bengalischer Flammen 147.
- Comère, verschiedene Färbung des Quecksilberoxydes 222.
- Comstock, Anwendung von Sierra Salvia 205.
- Conner, C., Behandlung der Augen mit warmem Wasser 942.

## C.

- Cailletet, L., Aethylen zur Erzeugung von Kälte 765.
- Camerun, Kuhmilch, normale Beschaffenheit 308.

Conway, Anwendung des Skunk-Parfüms 233.  
 Corne, J., Ursache des Leuchtens vom Phosphor 857.  
 Cory, Mittel gegen Seekrankheit 936.  
 Coulon, athermisches Photometer 155.  
 Crié, S., phosphorescirende Pflanzen 527.

Crorie, Vergiftung durch Kaliumbichromat 528.  
 Cross und Becan, Pseudokohlenstoffe 690.  
 — und Bevaun, Zusammensetzung der Bastfasern 379.

D.

Dana, C. S., Theeschmecker 153.  
 Davaine, Ansteckung der Wunden 473.  
 David, J., Bestimmung des Glycerins in Fetten 779.  
 Debus, H., Theorie des Schiesspulvers 624.  
 Debray, Verhalten des Quecksilberchlorids gegen schweflige Säure 853.  
 Degener, Phenacetolin als Indicator 366.  
 Demandre, Bereitung von löslichem Berlinerblau 781.  
 Demarcay, M., Valenz des Schwefels 625.  
 Demel, Platinrohr zur Verbrennung 370.  
 Deplats, Wirkung von Natriumsalicylat 474.  
 Dey, K. S., Porphyrroxingehalt des Opiums 312.  
 Dieterich, spec. Gewicht von Wachs und Ersatzmitteln 455.  
 Dieulafait, Vorkommen der Borsäure 380.  
 Dittmann, P. N., festes Petroleum 122.  
 Dolan und Wood, Wirkung der Mittel bei Milchabsonderung 714.  
 Donath und Takoeh, Chinolin und seine Wirkung 383.  
 Dorp, v., und Hoogewerff, Chinolin 618.  
 Dott und Clork, Reinigung des Chloroform 373.  
 Dreyfus, E., Bestimmung der Chlorate im Chlorkalk 137.  
 Dujardin-Beaumetz, Bereitung von Fleischpulver 777.

Dumreicher, O. v., Benzolderivate und  $Al^3Cl^6$  860.  
 Dumwuly, M., Wirkung des Alkohols 59.  
 Duquesnel, Darstellung von krystall. Hyosciamin 217.

E.

Ebell, P., Darstellung und Verwendung von Wasserstoffsperoxyd 208.  
 Edlessen und Illing, Anwendung d. Hyoscinsalze 58.  
 Ekin, Ch., Nachweis der Nitrite im Wasser 629.  
 Elhenie, Mc., Th. D., Boroglycerid als Antisepticum 790.  
 Elster, J. und H. Geitel, Electricität der Flamme 707.  
 Emmert, E., Wirkung von Hyoscinhydrojodid 697.  
 Everhart und Leeds, Analyse des Senfs 848.  
 Eykmann, Alkaloide in *Macleya cordata* 374.  
 — giftiger Bestandtheil von *Illicium religiosum* 367.

F.

Fahlberg, C., Darstellung von Alaun aus Bauxit 865.  
 Fairthorne, antis. Eau de Cologne 470.  
 — Syr. Sarsaparillae compos. 393.  
 — Zusätze zu Leberthran 154.  
 Faithorne, B., amerikanischer Moschus 943.  
 Fassbender, G., Ruffe's Stickstoffbestimmung 764.  
 Fehrmann, A., Darstellung von Bleisuperoxyd 859.  
 Feichtinger, saure Reaction von Papiersorten 763.  
 Fenton, Weinsäurereaction 540.  
 Fernholz und Habel, Chlorbestimmung im Harn 219.  
 Ffollioth, Mittel gegen Nasencatarrh 379.  
 Filhol, Schwefel und Alkalisulfide, Umsetzung 225.  
 — und Senderens, Verhalten der Phosphate gegen Lackmus 630.  
 Fleck, H., Bestimmung der Carbonsäure 845.  
 Flight, Gewinnung von reinem Stickstoff 373.

- Flowers, H., Chiasamen und Chia 792.  
 Flückiger, F. A., Abstammung des chinesischen Zimmts 835.  
 — — amerikanischer Storax 646.  
 Fodor, J., Bestandtheile und Wirkung des Staubes 308.  
 Forguignon, Gusseisen und Stahl, Verschiedenheit 130.  
 Fowler, biegsames Jodoform 470.  
 Freemann, Ursprung der atmosphär. Electricität 693.  
 Fresenius, R., Analyse des Oberbrunnens in Salzbrunn 622.  
 Friese, G., wein- und salicylsaures Chinolin 152.  
 Frisby, F., Bestandtheil von Fucus vesiculosus 127.  
 Fritz, Haematoïdin im Harn 550.  
 Fröhling, Anwendung von Persea gratissima 205.  
 Frommüller, Wirkung von Cannabin. tannicum 761.  
 Fürbringer, Naphtalin gegen Scabies 363.
- G.**
- Gaenge, C., Technik der Experimentalechemie von R. Arendt 75. 560.  
 Garrison, Mittel gegen Zahnschmerz 556.  
 Garzarolli-Thurnlackh, K., Zinkäthyl und -methyl und gechlorte Aldehyde 68.  
 Gautier, Gift der Brillenschlange 71.  
 — tägliche Aufnahme von Blei durch Nahrung 535.  
 Geheeb, A., Jahresschrift über die gesammten Wissenschaften und Künste von R. Fleischer 952.  
 — — Schlitzenbergers Mykologie 317.  
 — — Davos von W. H. Vormann 955.  
 — — deutsche Flora von Karsten 318. 717. 954.  
 — — Encyclopädie der Naturwissenschaften v. G. Jäger 318. 395. 637.  
 — — Schwämme von F. W. Lorinser 74.  
 — — Sydow, die Moose von Deutschland 317.  
 Geissler, E., Glycerinsurrogate 929.  
 — — Papayotin und Pepsin 451.  
 — — Weinanalyse 683.  
 — — und C. H. Wolff, Nachweis des Stärkezuckers 930.
- Geitel, H. und J. Elster, Electricität der Flamme 707.  
 Genth, F. A., Gersdorffit und Jamsenit 126.  
 Gerhardt, Pain Expeller 616.  
 Gerrard, Darstellung des Atropins 62.  
 Gerichten, C. v.; Codein 68.  
 Giné, Mittel gegen Mandelbräune 73.  
 Girard, A., Bestimmung der Gerbsäure im Wein 940.  
 Gossard, C., Färbung der Verbandleinwand 464.  
 Grätzel, A., Kreosot des Buchenholztheers 605.  
 Grandval und Lajoux, Quecksilbersalicylate 533.  
 Greenhow, fragliche Wirkung der Salicylsäure 936.  
 Greenish, H. G., Alkaloidgehalt von Extr. nuc. Vomicae 377.  
 — — Kohlehydrate des Fucus amylaceus 241. 321.  
 — — Unterscheidung der Samen von Nigella Damascena und sativa 373.  
 Grimann, E., Umwandlung des Morphin in Codein 227.  
 Grobert, de und Pellet, Bestimmung der Salicylsäure durch Colorimetrie 140.  
 Grote, C., Verfälschung des Crocus 682.  
 Groves, Glycelaeum 65.  
 Grüning, W., Bestandtheile des Nymphaeaceen 589. 736.  
 Guerin, Genauigkeit der Phosphorsäurebestimmung durch Uran 541.  
 Guignard und Thomas, künstliche Färbung einer Chinarinde 943.  
 Guyard, A., Bestimmung der Stickstoffs als Ammoniak 703.  
 Gulishambarof, Steinöl zum Heitzen 945.
- H.**
- Habel und Fernholz, Bestimmung des Chlors im Harn 219.  
 Hächt, E. v., Reinigung des Paraffins 124.  
 Hager, H., Bestimmung des spec. Gew. der Schwefelsäure 933.  
 — — Löslichkeit des Morphin sulfuric. 296.  
 — — Olfactorium anticatarrhoicum 615.  
 — — Platinirung von Metallgefäßen 298.

- Hager, Prüfung d. Jalapenknollen 617.  
 — — von Thymianöl auf Thymol 762.  
 Hahn, J. H., Ustilago Maidis 148.  
 Halberstadt, W., Vanadintrichlorid 704.  
 Hartmann und Hauers, Verhalten von Kreosot aus Buchenholztheer 680.  
 Hartwich, C., Die Pflanze; von F. Cohn 557.  
 — — Samenschaale d. Coloquinthe 582.  
 Hartwich, G., die Ursache des Lebens von O. Loew u. Th. Bokorny 159.  
 Hauers und Hartmann, Verhalten von Kreosot aus Buchenholztheer 680.  
 Hautefeuille u. Chappuis, flüssiges Ozon 777.  
 — — Sauerstoff und Ozon 854.  
 Heckel u. Schlagdenhauffen, Bestandtheile der Kolanüsse 700.  
 Heckmann, N. J., Sicherheitspapier 122.  
 Heidenreich u. Beilstein, Werth der Desinfectionsmittel 60.  
 Hell, C. u. Fr. Urech, Erkennung tertiärer Alkohole 628.  
 — — — Verbindung von Kohlenstoff mit Schwefel und Brom 298.  
 Helm, O., Schwefelgehalt der Steinkohle 37.  
 Hempel, W., Conservirung vulkanischen Gummi 619.  
 Henioque u. B. Séquard, Wirkung des Chloroform auf die Haut 152.  
 Herbst, E., Bleihaltiges Stanniol 933.  
 — — Untersuchung der Chokolade 452.  
 Herscher, Desinfection mit heisser Luft 550.  
 Hesse, O., Hydrocinchonidin 860.  
 Heumann, K. und P. Köchlin, Reactionen des Sulfurylchlorids 705.  
 Heyer, C., Oxydation des Rohrzuckers 336. 430.  
 Hiller, A., subcutane Abführmittel 687.  
 Hoelzer, A., Phenol und Schwefligsäureanhydrid 706.  
 Hofmann, A. W., Brom und Amide 150.  
 — G., Apothekergesetze; v. W. Stass 558.  
 — — Boettcher's reichsgesetzliche Bestimmungen 398.  
 — — Boettger's Apothekenreformbewegung 720.  
 — — chemisches Grossgewerbe; von A. Lehmann 157.  
 — — chemisch-technisches Repertor.; von Jacobsen 876.  
 Hofmann, G., Commentar z. Pharmacop. Germ. edit. alt.; von H. Hager 949.  
 — — das Weltall und seine Entwicklung; von Th. Moldenhauer 80.  
 — — der Nahrungsmittelchemiker; von Elsner 797.  
 — — Hager's Handbuch der pharmaceutischen Praxis 400.  
 — — — Untersuchungen 157. 950.  
 — — Handbuch d. allgemeinen Waarenkunde; von K. Seubert 950.  
 — — Henkel's Grundriss d. allgemeinen Waarenkunde 398.  
 — — Lexicon der angewandten Chemie; von O. Dammer 80.  
 — — Untersuchungsämter f. Nahrungsmittel; von J. Koenig 797.  
 Hoglan, Ph., Bereitung von Ungt. Hydrarg. cin. 796.  
 Holmes, Araroba 936.  
 Hoogewerff u. v. Dorp, Chinolin 618.  
 Hooper u. Naylor, Jodbestimmung im Eisenjodid 66.  
 Horteloup, Huet's antiseptische Lösung 476.  
 L'Hôte u. Brouardat, Verbrauch u. Vergiftung mit Kaliumchlorat 216.  
 Hupler, C., Wirkung der Pyrogallussäure auf die Haut 781.  
 Husemann, Th., Ptomaine und ihre Bedeutung für gerichtliche Fälle 270.

I.

- Jaccoud, Glycerin gegen Phthisis 471.  
 Jaquelin, Kohle für electrische Beleuchtung 788.  
 Jacquemart, Wirkung des Tabaks 307.  
 Jahns, E., Krystallisirbare Farbstoffe der Galangawurzel 161.  
 Jaillet und Quillart, Ammoniak-Eisen-Peptonat 474.  
 Jaksch, R. v., Eisenchloridfärbender Harn 551.  
 — — Acetessigsäure im Harn 708.  
 Jamieson, W. A., Mittel gegen Warzen 870.  
 Jandous, A., praktische Mittheilungen 306.  
 Jde, Anwendung v. Natr. subsulfuros. 55.  
 Jehn, C., Analyse der Pflanzen; von G. Dragendorff 158.  
 — — Beilstein's organische Chemie 400. 954.  
 — — Bell Nahrungsmittel 717.  
 — — das Spectroscop zur Ausmittlung der Gifte; von C. Hock 799.



- Jehn, C., die Vergiftungen in gerichtsarztlicher Beziehung; von R. Schuchardt 236.  
 — — Eigenschaften d. Brenzcatechins; von A. Masing 800.  
 — — Eykman's Papaveraceen-Alkaloïde 479.  
 — — Erlenmeyer's organische Chemie 478.  
 — — Graham-Otto's Lehrbuch der Chemie 879.  
 — — Harnanalyse; v. E. Borgmann 799.  
 — — O. Hehner's Alkoholtabelle 878.  
 — — J. Klein, Revue der Naturwissenschaften 320. 400. 878. 954.  
 — — Koenig, Nahrungs- und Genussmittel 716.  
 — — Kohlmann u. Frerichs, Rechentafeln 320.  
 — — Lorscheid's anorganische Chemie 879.  
 — — Medicus, qualitative Analyse 716.  
 — — Neubauer u. Vogel, Harnanalyse 715.  
 — — J. Post, chemisch-technische Analyse 319.  
 — — Schmidt's Lehrbuch der pharmaceutischen Chemie 399.  
 — — stöchiometrische Aufgaben; von J. D. Boeke 800.  
 — — Tabellen für die Analyse; von M. Richter 558.  
 — — Zusammensetzung u. Werth von Nahrungsmitteln; v. J. Koenig 477.  
 Illing u. Edlessen, Anwendung der Hyoscinsalze 58.  
 Inglessi, Carbonsäurevergiftung 937.  
 Johanson, E., rasche Verbrennung der Kohle 368.  
 Johnson, Ch., Rubus villosus 392.  
 Jorissen, Reagens auf salpetrische Säure 455.  
 — Tanninreaction im Wasser 711.  
 Julliard, Bereitung und Löslichkeit des Crotonöls 223.  
 Jungfleisch u. Lefranc, Levulose 145.
- K.**
- Kalischer, S., Einfluss der Wärme auf Zink 150.  
 Kappel, S., Bildung von Ozon und Wasserstoffsuperoxyd 574.  
 — — von Salpeter und salpetriger Säure 567.  
 Kemper, R., Commentar zur Oestreich. Pharmacopöe; von F. C. Schneider und A. Vogl 238.  
 — — die Pflanzenstoffe; v. Husemann und Hilger 239.  
 — — Pharmacognosie; v. Flückiger 876.  
 Kennedy, Darstellung des Pilocarpin 156.  
 — G. W., Darstellung des Vanilleextracts — — — von Ol. Betulae lent. 554.  
 Kern, E., Milchferment 461.  
 Kiliani, H., Darstellung der Milchsäure 622.  
 — — — von Milchsäure aus Traubenzucker 302.  
 — — H. Saccharin 622.  
 Killer, H., Bestimmung der Alkaloïde der Chinarinden 120.  
 Kingzett, antiseptische Wirkung des Terpenthinöls 233.  
 Kissling, R., Bestandtheile des Cigarrenrauchs 612.  
 — — Nicotinbestimmung 214.  
 — — Phosphorsäurebestimmung 212.  
 Klepl, A., Phenol u. Kohlensäure 706.  
 Klingenberg, W., stickstoffhaltige Nährstoffe in Futtermitteln 364.  
 Klobb, Prüfung d. Brechweinsteins 539.  
 Klunge, A., Nachweis vom Eugenol 927.  
 Kobert, Wirkungen auf Muskeln 694.  
 Koenig, F., Bernsteinsäure aus Weinsäure zu bereiten 301.  
 Koechlin, P. und K. Heumann, Reactionen des Sulfurylchlorides 705.  
 Kopf, Gehalt der Carbolgaze u. Carbonsäure 375.  
 Korab, de, arzneiliche Wirkung von Rad. Helenii 364.  
 Korschelt, A., natürlicher Cement in Japan 934.  
 Kramer, F., Gerbsäuregehalt von Drogen 938.  
 Kratzschmer, Bestimmung d. Schmelzpunktes der Fette 763.  
 Krauch, C., Nachweis des Fuselöls im Branntwein 121.  
 — — Verschiedenheit der Frauenmilch 101.  
 Kraut, Chlorkalk u. Chlorlithion, Constitution 863.  
 — K., Jodwismuth-Alkaloïde 230.  
 — — Magnesia alba 180.  
 Krutwig, J., bleigisaures Silber 628.  
 — — Nachweis von Spuren Silbers im Bleiglanz 289.

Kubel, W., bas. essigsaur. Magnes., Darstellung und Verwendung 620.  
Kupferschlaeger, Darstellung u. Anwendung der Molybdänlösung 528.

L.

Lacour, E., Bestandtheile von Lichen esculentus 125.  
Lajoux u. Grandval, Quecksilbersalicylat 533.  
Lallemand, Trocknen fleischiger Pflanzen 546.  
Landerer, Anwendung v. Euphorbiaarten 56.  
— von Nymphaea Nuphar 56.  
— Phosphorvergiftung 56.  
— Vergiftung mit Schwefelarsen 56.  
Landreau, Bestandtheile der Leinsamenasche 388.  
Langer, L., Zusammensetzung des Menschenfettes 306.  
Langlebert, A., Wirkung von Convallaria majalis 941.  
Langlois u. Portes, Morphinbestimmung im Opium 139.  
Larochette, Lösung des Morphiums in Oel 937.  
Lechartier, Zusammensetzung der Buchweizenasche 541.  
Leclerc, A., Aufsuchung von Jod in Bromiden 73.  
Leebold u. Bradbury, Auffindung der Salicylsäure im Harn 61.  
Leeds und Everhart, Analyse des Senfs 848.  
Lefort, J., Wein aus Runkelrüben 712.  
Lefranc und Jungfleisch, Levulose 145.  
Leger, Bereitung v. Chininbromhydrat 129.  
Lemberger, Einfuhr von Milchezucker in Amerika 232.  
Lenz, W., Prüfung der gepulverten Sennesblätter 106. 578.  
— — von Bismuth. subnitric. 577.  
— — Säuregehalt der Mineralfette 678.  
— — The annual announcement of the Philadelphia College of Pharmacy 236.  
— — The Chimist Journal 235.  
Leppig, O., Bestandtheile von Tanacetum vulgare 368.  
Letter, verfälschtes Natriumarseniat 133.  
Leuken, jun. C., Verhalten der Benzoesäure und Phenole zu Kaliumpermananganat 518.

Levy, S. u. G. Schultz, Brom- und Chlorderivate des Chinons 230.  
Lewin, R., Arzneiformen f. Tannin 296.  
Lhort, Darstellung v. unterphosphorigsaurem Kalk 544.  
Liebermann, Nachweis der schwefeligen Säure 371.  
Loew, O., Veränderungen conservirter Milch 705.  
Loewig, Verhalten und Anwendung des Chinolins 50.  
Loomis, L., Sterblichkeit in New-York 154.  
Lorin, Vorgang bei der Bildung der Ameisensäure aus Oxalsäure 381.  
Ludwig, Karlsbader Salz 614.  
Lunge, G., Gefrierpunkte d. Schwefelsäuren 149.  
— — Reinigung des Naphthalins 123.  
— — technische Notizen 297.  
— — u. B. Schoch, unterjodigsaurer Kalk 861.

M.

McCallum, Opium zum Essen und Rauchen 314.  
MacLagan, Salicin gegen Rheumatismus 379.  
Madsen, Prüfung des Lakritzen auf Gummi 312.  
Mailfert, Reactionen des Ozons 698.  
Maisch, J. M., Eisencarbonatpillen 471.  
Malosse, Th., Bestandtheile der Früchte von Ammi Visnaga 394.  
Mandelin, Vorkommen der Salicylsäure 378.  
Maquenne, Wirkung des Ozons auf Mangansalze 631.  
Mareau, Vergiftung mit Phosphor und Gegengift 220.  
Markham, C. R., Anbau v. Cautschoubäumen 57.  
Marpmann, G., Fortschritte der Bacterienforschung 655. 824. 905.  
Marquardt, L., Prüfung des Brantweins auf Fuselöl 704.  
Marsden, S., Theorie der Cementirung des Stahles 869.  
Martin, St., Bereitung von Fleischsaft 778.  
Masset, Untersuchung v. Goldschwefel 144.  
Maumené, L. J., Darstellung von Baryumoxyd 613.  
Meier, Cyankalium und Wismuthnitrat, Einwirkung 313.

- Meisel, E., Maltose 300.  
 Mercier, mit Anilin gefärbte Nudeln 467.  
 Merz, V., u. W. Weith, synthetische Oxalsäure 708.  
 Meschezerski, Trennung des Baryum vom Strontium und Calcium 847.  
 Meunier, J., Chlorbenzyl u. Kaliumcarbonat, Wirkung 939.  
 Meyer, A., Gentianose 211.  
 — — praktische Pipette 524.  
 — — Structur der Stärkekörner 211.  
 — — Untersogelsen af pathologisk Urin; von H. J. Moller 559.  
 — — Veratrum album u. nigrum 81.  
 — H., Bestimmung der Alkaloide der Chinarinden 721. 812.  
 — R. und E. Müller, Propylbenzoesäure 557.  
 Michaelis, A. und Cl. Paneck, Homologend. Phosphenylchlorides 623.  
 — — u. P. Becker, Monophenylborchlorid und Derivate 301.  
 Miller, W. v., Untersuchung von amerikanischem Storax 648.  
 — Verfälschung des Sassafrasöl 770.  
 Mithoff, O., neues Hygrometer 122.  
 Moeller, J., Tonga 851.  
 Mordagne, Conservirung v. Latwergen 224.  
 Morgan, H., Kochsalzverwendung beim Drahtziehen 625.  
 Müller, A., Scheuern der Glasgefässe 841.  
 — E. u. R. Meyer, Propylbenzoesäure 557.  
 — W., Darstellung von reinem Traubenzucker 766.  
 Münder, Petroleumbrenner statt Spirituslampen 54.  
 Munier, Schwankungen i. d. Butter 850.  
 Muntz, A., Galactin 465.  
 — — Vorkommen des Alkohols in Erde, Luft und Wasser 59.  
 — und Aubin, Kohlensäuregehalt der Luft 787.  
 Muter, Verfälschung von Schweinefett 693.  
 Mylius, E., haltbarer gereinigter Honig 681.  
 — Mittel zur rascheren Verbrennung 457.
- N.**
- Naudin, L., Aetherisches Oel der Angelicasamen 381.  
 Naylor, Bestandtheile der Früchte von Omphalocarpus procera 315.  
 Naylor, u. Hooper, Jodbestimmung im Eisenjodür 66.  
 Neisser, A., Wirkung des Naphthols 59.  
 Nencki, M., Grenze gegypster Weine 626.  
 — — Traubenzucker und Harnsäure, Einwirkung der Alkalien 228.  
 Nessler, J., Bereitung von Labessenz 681.  
 — — Flüssigkeit gegen Pflanzenenziefer 458.  
 — — Verwendung des Zinks zu Conservenbüchsen 49.  
 — — und M. Barth, Chlorbestimmung im Wein 294.  
 Niederstadt, Kemmerich's Fleisch-extract 580.
- O.**
- Oudemans, A. C., Drehungsvermögen der Alkaloide 619.
- P.**
- Pabst, A., Färbung mit Indophenol 874.  
 Page, Citronensaft gegen Diphteritis 234.  
 Palmieri, P., Reinigung des Schwefelkohlenstoffs 934.  
 Paneck, Cl. und A. Michaelis, Homologen des Phosphenylchlorides 623.  
 Papasogli und Bartoli, Zerfallen der Electroden 689.  
 Parson, Urano-Thorit 126.  
 Patrouillard, Bereitung von Morphinbromhydrat 383.  
 Patsch, L., Gerbsäure der Gentiana 234.  
 Pavesi, Wirkung der Mischung von Campher und Chlorkalk 543.  
 — — von Borweins. Eisenalbuminat 543.  
 Péan und Baldy, Anwendung des Wasserstoffsperoxyd 943.  
 Pellet und de Grobert, Bestimmung der Salicylsäure durch Colorimetrie 140.  
 — und Robinet, antiseptische Wirkung der Salicylsäure 776.  
 Peltz, Gelatiniren der Pflanzenauszüge 616.  
 Pelz, Verfälschung des Wachses 471.  
 Perkin, H., leuchtende Verbrennung des Aethers 862.  
 Perrot, E., Titrirung der Phosphorsäure mit Silberlösung 139.

- Petersen, Th., Zusammensetzung des Tripolith 70.
- Petruschewsky, specif. Gewicht des Stahls 370.
- Pfeifer, Th. und B. Tollens, Verbindungen der Alkalien mit Kohlehydraten 229.
- Philipp, J. und E. Bamberger, Verbindungen von Jod u. Arsen 151.
- Phipson, Actinium 138.
- Planchon, die Cinchonamin enthaltende Chinarinde 383.
- Planta, Unterscheidung von Bienen- und Kunsthonig 790.
- Plugge, P. C., Aconitvergiftung, Nachweis 20.
- Poleok, Th., Liq. Aluminii acetici 257.
- Pollizzari und Tommasi, Veränderungen des Eisenoxydhydrates 525.
- Ponfick, E., giftige Morcheln 686.
- Pool, C., Acetylchlorid, Benzaldehyd und Zink 863.
- Portes, Gewichtsverlust des Opiums 935.
- und Langlois, Morphinbestimmung im Opium 139.
- Posen, E., Abkömmlinge des Umbelliferon 150.
- Power, F. P., Löslichkeit des Morphiumsulfates 470.
- Prentiss, Wirkung des Pilocarpins auf die Haare 233.
- Pressler, H., Darstellung und Verhalten des Theobromins 53.
- Preyer, W., Farben- und Temperatursinn 548.
- Prollius, Methode der Alkaloidbestimmung in den Chinarinden; von J. Biel 350.
- Prunier, H., Reinigung des Zinksulfates 714.
- Q.**
- Quillart, Aufsuchung von Eisen im Harn 387.
- und Jaillet, Ammoniak-Eisen-Pepton 476.
- R.**
- Rabe, P., Mittel, Zeuge unverbrennlich zu machen 459.
- Rabuteau, neues Abführmittel 470.
- Rammelsberg, Salze von Thallium und Lithium 706.
- Rechenberg, v., Gehalt der Fette an freien Säuren 229.
- Reynard, P. und P. Bert,<sup>1</sup> Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Gährung und organische Substanzen 782.
- Reichardt, E., die Euganäischen Thermen von E. Mauthner und J. Klob 798.
- — die Maassanalyse in der Pharmacopöe 881.
- — Gesundheitspflege im Haus und öffentlichen Leben 1.
- — Handbuch der Chemie v. Kraut-Gmelin 239.
- — Heilquellenanalysen v. F. Raspe 798.
- — pharmaceut. Kalender von E. Geissler 877.
- — die Trinkwasserfrage von N. Caspari 74.
- — Wagner's Jahresbericht der technischen Chemie 559.
- — Zeitschrift für analytische Chemie von R. Fresenius 240.
- Reinsch, mikroskop. Unterscheidung von  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und  $\text{Be}_2\text{O}_3$  68.
- Reiset, J., Kohlensäuregehalt der Luft 786.
- Remsen, J., Verwandlung von Ozon in Sauerstoff 767.
- Renard, A., Harzöl 143.
- Resci, Apotatropin 374.
- Richard, Parasit der Malaria 462.
- Richet, Ch., Giftigkeit der Metallsalze, vergleichende 538.
- Richter, Pilzcellulose 57.
- Rietzel, W., Oxydation des Eisenvitriols 369.
- Riese, Bay-Rum 771.
- Robert's, Ch., comprimirtes Metallpulver 692.
- Robinet und Pellet, antiseptische Eigenschaften der Salicylsäure 776.
- Rollins, H., Mundwasser 790.
- Roscoe, H. E., Atomgewicht des Kohlenstoffs 765.
- Rosenfeld, M., Zersetzung des Wasserdampfes durch glühendes Eisen 302.
- Rosenthal, J., comprimirtes Arzneimittel 305.
- — Vergiftung mit Bromcamphor 307.
- Rossbach, M. J., feinste Giftproben 128.
- — künstliche Vermehrung der Bakterien im Blute 697.

- Rügheimer, L., künstliches Piperin 627.  
 Russow, Krystalloide in *Pinguicula vulgaris* 121.
- S.**
- Saidemann, Nachweis von Blei im Weissblech 613.  
 Salomon, T., Zusammensetzung der Stärke 707.  
 Salzer, Th., Unterphosphorsäure 231.  
 Sapper, E., Halogenwasserstoffe und Aether 300.  
 Saunders, Amylnitrit gegen Fieber 936.  
 Schaff, Verwendung von Jodoform gegen Zahnweh 456.  
 Schaer, E., *Ol. folior. Cinnamom. ceylan.* 492.  
 — Verhalten der Benzoëssäure zu Kaliumpermanganat 425.  
 Schenkl, Atropin-Vaseline 304.  
 Schimmel, Fr., Wasserbad mit constantem Niveau 617.  
 Schlagdenhauffen und Heckel, Bestandtheile der Kolanüsse 700.  
 Schlickum, O., Prüfung des Perubalsams 498.  
 Schmidt, fadenziehende Milch 844.  
 Schmitt, beste Form der Blausäure als Arzneimittel 384.  
 — E., Resorcin 632.  
 Schneider, C., Prüfung der Benzoëssäure 892.  
 — — des Jodkalium 39.  
 — Verhalten der Benzoëssäure zu Kaliumpermanganat 401.  
 Schoch, R. und G. Lunge, unterjodigsaure Kalk 861.  
 Schultz, G. und S. Levy, Chlor- u. Bromderivate des Chinons 230.  
 Schulze, E. u. J. Barbieri, Vorkommen von Asparagin und Allantoin 371.  
 — K. E., Ein Phoron aus Glycerin 303.  
 — M., Hoffmanns Pflanzenatlas 240. 559.  
 — — Schmidlins populäre Botanik 877.  
 — — Wagners deutsche Flora 559. 877.  
 Schwanert, H., Tripelphosphat in altem Harn 303.  
 Seltersberg, Rubidium- u. Caesiumverbindungen 231.
- Senderens und Filhol, Verhalten der Phosphate gegen Lackmus 630.  
 Séquard, B. und Heniocque, Wirkung des Chloroform auf die Haut 152.  
 Seymour, Vergiftung mit Gelsemium 316.  
 Skalweit, J., Bestimmung des Nicotins in Tabak 113.  
 Sloan, B. E., Chlor und arsenige Säure 304.  
 Shenstone, Alkaloide von *Strychnos nux vomica* 377.  
 Siebold und Bradbury, Alkaloid des indischen Hanfs 64.  
 Siemens, Wirkung des electrischen Lichtes auf Pflanzen 57.  
 Simon, Aconit 550.  
 Simons, camphorirtes Chloralhydrat 554.  
 Smith, C., camphorirtes Jodchlorotannat 937.  
 — — zusammengesetzte Jodoformsalbe 937.  
 — E. W., Bestandtheile der Ericaceen 390.  
 — — Bestimmung des Morphins im Opium 391.  
 — G., Pflanzenübergänge 546.  
 — S., Darstellung von Natriumäthylat 692.  
 Solthien, Darstellung von Auro-Natrium chloratum 202.  
 — Reduction von Silber 201.  
 Spencer, nährendes Suppositorien 771.  
 Spring, W., Legirungen durch Druck 370.  
 — — Pentathionsäure 767.  
 — — specifisches Gewicht des Schwefels 227.  
 Stammer, K., Löslichkeit des Bleisulfat 209.  
 Steenbach, Chr., mikroskopische Mehlpfeifung 70.  
 Steinmann, A., basisches Kupfersulfat 626.  
 Sternberg, desinficirende Wirkung der Carbonsäure 134.  
 Stohmann, F., Bestimmung der freien Fettsäuren 228.  
 Stünkel, Wetzke und Wagner, Phosphorsäurebestimmung 846.  
 Stutzer, Nährwerth von Nahrungsmitteln 774.  
 Sudour u. Caraven-Cachin, Giftigkeit der Samen von *Euphorbia Lathyris* 221.

Swarts, W., Vanadintrichlorid 704.  
 Symes, Ch., Carnaubawurzel 933.

T.

Taillard, Färbung der Austern 308.  
 Takoch und Donath, Chinolin und Wirkung 383.  
 Tanret, subcutane Verwendung des Caffein 712.  
 Teegarten, A., bulgarisches Opium 933.  
 Textor, O., wirksamer Bestandtheil der Leinsamenasche 388.  
 Thiebaud, Chelidonium gegen Schwind-sucht 852.  
 Thin, Boraxsalbe 315.  
 Thomas, C., neuer Farbstoff im Wein 384.  
 — u. Guignard, künstliche Färbung einer Chinarinde 943.  
 Thomson, L. P., Hören mit zwei Ohren 226.  
 — Fischzucht 547.  
 Thorpe, Gallussäure-Glycerol 64.  
 Thresh, Bestandtheile des Ingwers 372.  
 — — von Zingiber officinal. 770.  
 Tjaden-Moddermann, Reinigung der Schwefelsäure 613.  
 Tollens, B. und Th. Pfeiffer, Verbin-dung der Kohlehydrate mit Alka-lien 229.  
 Tomlinsan, Cohäsionsfiguren 66.  
 Tommasi, Eisenoxydhydrate, Einthei-lung 866.  
 — Verhalten des Bromsilbers gegen Licht 525.  
 — Wirkung des freiwerdenden H. 867.  
 — und Pollizari, Veränderungen des Eisenoxydhydrates 525.  
 Tour, de la und du Brenol, Gewin-nung von Schwefel 224.  
 Trab, Verfälschtes Methylenchlorid 762.  
 Tresh, ätherisches Ingberöl 67.  
 Triana, Cinchona cuprea 545.  
 Tschirch, A., die Chinarinden von F. A. Flückiger 952.  
 — Mikrochemische Reactionen unter dem Mikroskop, Vortrag 801.  
 Tyndall, Wirkung des Lichtes auf Infusorien 65.

U.

Unna, Mittel gegen Mitesser 204.  
 — Salicylsäure als erweichendes Mittel 776.  
 Urban, J., Damiana 187.

Urech, Fr., und C. Hell, Verbin-dung von Kohlenstoff mit Schwefel und Brom 299.  
 — — — — — Erkennung tertiärer Al-kohole 628.

V.

Venator, E., Strontianit in Westpha-len 207.  
 Vidal, Mittel gegen Krätze 388.  
 Vieille und Berthelot, Schwefel-stickstoff 702.  
 Vitali, Farbenreactionen von Morphin, Codein und Atropin 314.  
 — Nitroatropin 375.  
 Vogel, Untersuchung auf Spermaflecken 211.  
 Voracek, M., rasche Darstellung des Sauerstoffs 369.  
 Vulpus, G., Annali di Chimica appli-cata 396.  
 — — — — — Bildung von Farben von F. Göppelsröder 78.  
 — — — — — Espana scientifica 718.  
 — — — — — Liq. Aluminii acetici 268.  
 — — — — — Lösungsmittel für Jodoform 44.  
 — — — — — Massachusetts College of Phar-macy 719.  
 — — — — — Nichols temperature of fresh-water 397.  
 — — — — — Ovariencysten von Mehu 76.  
 — — — — — Report of the Proceedings of the international Pharmaceutical-Congress 235.  
 — — — — — Taylor, über Impfung 718.  
 — — — — — Verhalten von Chinin. mur. gegen Silbernitrat 361.  
 Vyvere, V. de, Reinigung des Zink-sulfates 872.

W.

Wachsmuth, O., Bieranalysen 61.  
 Wagner, Wetzke und Stünkel, Phosphorsäurebestimmung 846.  
 Waldheim, v., internationale Phar-macopöe 673.  
 Walls White, Salicylsäure gegen gel-bes Fieber 72.  
 Warden, Bestandtheile der Thevetia nereifolia 310.  
 Warne, H. L., Aethergehalt v. Spir. aether. nitros. 390.  
 Warner, Bewegung sensitiver Pflan-zen 547.







UNIVERSITY OF MICHIGAN



3 9015 06540 5352

